

Bestimmung der atomaren Struktur
ultradünner Schichten auf Festkörperoberflächen
mittels streifender Atomstreuung

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Physik

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Phys. Jan Seifert

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:
Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:
Prof. Stefan Hecht, Ph.D.

Gutachter: 1. Prof. Dr. Helmut Winter
 2. Prof. Dr. Karsten Horn
 3. Prof. Dr. Norbert Koch

Tag der mündlichen Prüfung: 17.07.2012

Abstract

In this thesis the structure of ultrathin films on atomically flat crystal surfaces is investigated by means of grazing scattering of atoms and molecules. The structure of surfaces plays an important role in fundamental research and technological applications since it affects the properties of various physical and chemical processes at the surface in a decisive manner.

For structure determination in addition to the widely-used method of low energy electron diffraction (LEED), methods based on grazing scattering of atoms are applied. Atoms with kinetic energies in the keV regime are scattered from the surface under small angles of incidence of approximately 1° . Parallel to low-indexed crystal directions the projectile atoms are steered by strings of atoms (“axial surface channeling”) and can be detected by means of a position-sensitive detector. The resulting intensity distributions provide information about the interaction potential and the arrangement of atoms at the surface. For sufficiently small projectile energies diffraction phenomena are observed which can be explained by interference of matter waves. The analysis of the intensities of diffraction spots makes it possible to determine atomic positions with high accuracy, because of the interferometric nature of fast atom diffraction. When the sample is rotated azimuthally the deflection of projectiles and the number of emitted electrons during the scattering process at the surface varies. This is used in triangulation methods to identify directions with close-packed strings of atoms and comparison with trajectory simulations gives information on atomic positions of the topmost layer.

For the system of one atomic layer of $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ it can be unambiguously distinguished between two competing structural models. The positions of atoms of one model are confirmed with high accuracy by the use of several methods. The adsorption of oxygen on a $\text{Mo}(112)$ surface is studied in detail and for several superstructure phases models are proposed. Thereby a gradual evolution of a missing-row reconstruction is revealed. For the surface of a V_2O_3 layer on a $\text{Au}(111)$ substrate a slight modification of an existing structural model is derived by means of triangulation measurements. On a $\text{Cu}(001)$ surface thin crystalline FeO and Fe_3O_4 films are grown and studied. The incommensurability of the quadratic substrate with the hexagonal adsorbate surface unit cell gives rise to complex pattern for low energy electron diffraction, which can be explained by multiple scattering. This is also the key to the explanation of diffraction images for adsorbate structures of the chiral amino acid alanine on $\text{Cu}(110)$ and the basis for developing a structural model for this system.

Zusammenfassung

In dieser Dissertation wird die Struktur von ultradünnen Schichten auf atomar ebenen Festkörperoberflächen durch die streifende Streuung von Atomen und Molekülen untersucht. Die atomare Struktur von Oberflächen ist von großer Bedeutung in der Grundlagenforschung und bei technologischen Anwendungen, da sie die Eigenschaften von diversen physikalischen und chemischen Prozessen an der Oberfläche entscheidend beeinflusst.

Zur Strukturbestimmung kommen in dieser Arbeit neben der weit verbreiteten Methode der Beugung niederenergetischer Elektronen Methoden der streifenden Streuung von Atomen zum Einsatz. Dabei werden Atome mit kinetischen Energien im keV-Bereich unter flachem Einfallswinkel von etwa 1° an der Oberfläche gestreut. Parallel zu niedrig indizierten Kristallrichtungen werden die Projektile entlang der Atomketten geführt („axiale Oberflächengitterführung“) und können mit einem ortsauflösenden Detektor nachgewiesen werden. Die resultierenden Intensitätsverteilungen geben Aufschluss über das Wechselwirkungspotential und die Atomanordnung an der Oberfläche. Bei hinreichend kleinen Projektilenergien werden Beugungserscheinungen beobachtet, die durch Interferenz von Materiewellen erklärt werden können. Aufgrund der interferometrischen Natur der Methode der Beugung schneller Atome ermöglicht die Auswertung der Intensität der Beugungsreflexe die Bestimmung von Atompositionen mit hoher Genauigkeit. Wird die Probe azimuthal verdreht, ändern sich die seitliche Ablenkung der Projektile und die Zahl der während des Streuprozesses an der Oberfläche emittierten Elektronen. Dies wird bei den verwendeten Triangulationsmethoden zur Identifikation von Richtungen mit dichtgepackten Atomketten genutzt und der Vergleich mit Trajektorienimulationen gestattet Rückschlüsse auf die Atompositionen der obersten Lage.

Beim System einer Atomlage $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ kann durch mehrere Messmethoden eindeutig zwischen zwei konkurrierenden Strukturmodellen unterschieden und die Atompositionen eines Modells mit hoher Genauigkeit bestätigt werden. Die Adsorption von Sauerstoff auf einer $\text{Mo}(112)$ -Oberfläche wird detailliert studiert und für mehrere Überstrukturphasen werden Modelle aufgestellt. Dabei wird eine schrittweise Ausbildung einer „missing-row“-Rekonstruktion aufgedeckt. Für die Oberfläche einer V_2O_3 -Schicht auf einem $\text{Au}(111)$ -Substrat kann durch Triangulationsmessungen eine geringfügige Modifikation eines existierenden Strukturmodells abgeleitet werden. Auf einer $\text{Cu}(001)$ -Oberfläche werden dünne, kristalline FeO und Fe_3O_4 -Schichten präpariert und untersucht. Die Inkommensurabilität der quadratischen Substrat- und der hexagonalen Adsorbateinheit zelle führt zu komplexen Mustern bei der Beugung niederenergetischer Elektronen, die durch Mehrfachstreuung erklärt werden können. Dies ist auch der Schlüssel zur Erklärung der Beugungsbilder bei Adsorbatstrukturen der chiralen Aminosäure Alanin auf $\text{Cu}(110)$ und damit die Grundlage für die Aufstellung eines Strukturmodells für dieses System.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IX
Abkürzungen	XIII
1 Einleitung	1
2 Experimenteller Aufbau	5
2.1 Ionenbeschleuniger	5
2.2 UHV-Streukammer	7
2.2.1 Elektronendetektor	11
2.2.2 Microchannelplate-Detektor	12
3 Experimentelle Methoden	15
3.1 Streifende Atomstreuung	15
3.1.1 Wechselwirkungspotential	16
3.1.2 Streugeometrie	18
3.1.3 Oberflächengitterführung	20
3.1.4 Klassischer Regenbogen	22
3.2 Beugung schneller Atome	23
3.2.1 Beobachtungen	24
3.2.2 Position der Beugungslinien	26
3.2.3 Intensität der Beugungslinien	32
3.2.3.1 Streuung an einer sinusförmigen harten Wand . .	33
3.2.3.2 Trajektoriensimulation	39
3.2.3.3 Zusätzliche Intensitätsmodulation	42
3.2.4 Kohärenz und Breite der Beugungslinien	44
3.2.4.1 Streuung von H ₂ -Molekülen	46
3.2.4.2 Streuung von He-Atomen	47
3.2.4.3 Theoretische Beschreibung	51
3.3 Streuverteilungs-Triangulation	54
3.4 Ionenstrahltriangulation	58
3.4.1 Experiment	58
3.4.2 Simulation	61
4 SiO₂/Mo(112)	65
4.1 Bisherige Untersuchungen	65
4.2 Präparation	69

4.3	Ionenstrahltriangulation	72
4.4	Klassische Regenbogenstreuung	75
4.5	Beugung schneller Atome	78
4.5.1	Beugungslinienabstand	78
4.5.2	Intensitätsmodulation und Beugungskarte	82
4.6	Zusammenfassung	88
5	O/Mo(112)	91
5.1	Bisherige Untersuchungen	91
5.2	Sauerstoffadsorption auf Mo(112)	93
5.2.1	Überstrukturphasen	93
5.2.2	Untersuchung der Adsorption	96
5.3	Oberflächensymmetrie mittels Beugung schneller Atome	99
5.4	Beugung wie am Young'schen Doppelspalt	102
5.5	Bestimmung der Atompositionen	107
5.5.1	c(2x4)-Struktur	108
5.5.2	pg(2x1)-Struktur	112
5.5.3	c(4x2)-Struktur	112
5.5.4	p(1x2)-Struktur	114
5.6	Zusammenfassung	115
6	V₂O₃/Au(111)	119
6.1	Bisherige Untersuchungen	119
6.2	Präparation	120
6.3	Strukturbestimmung mittels IST	121
6.4	Zusammenfassung	124
7	Fe_xO_y/Cu(001)	127
7.1	Bisherige Untersuchungen	127
7.2	Präparation	128
7.3	Interpretation der LEED-Bilder	131
7.4	Beugung schneller Atome	135
7.5	Triangulation	137
7.6	Diskussion	140
7.7	Zusammenfassung	141
8	Alanin/Cu(110)	143
8.1	Bisherige Untersuchungen	143
8.2	Präparation	146
8.3	Bestimmung der Einheitszelle	148
8.4	Strukturbestimmung	153
8.5	Zusammenfassung	158
9	Zusammenfassung und Ausblick	159

Inhaltsverzeichnis

Literaturverzeichnis	167
Publikationsliste	183
Konferenzbeiträge	185
Danksagung	187
Selbstständigkeitserklärung	189

Abbildungsverzeichnis

2.1	Foto der Messapparatur	6
2.2	Aufbau der UHV-Streukammer	7
2.3	Probenhalterungen und Heizungen	8
2.4	Alanin-Verdampfer	9
2.5	Elektronendetektor	11
2.6	Microchannelplate-Detektor	12
2.7	Eichung der MCP-Detektors	13
2.8	Kanalabstände des MCP-Detektors	14
3.1	DFT-Wechselwirkungspotential He-SiO ₂ /Mo(112)	18
3.2	Geometrie der streifenden Streuung	19
3.3	Experimentelle Streuverteilung, simulierte Trajektorien, Ablenk- funktion und Streuintensität bei der klassischen Regenbogenstreuung	22
3.4	Klassische und quantenmechanische Streuverteilungen an LiF(001).	24
3.5	Beugungsbilder bei der Streuung von H-Atomen an LiF(001) für verschiedene Bereiche des Energieverlustspektrums	25
3.6	Bestimmung der Symmetriebreiten bei FAD	27
3.7	Ewaldkonstruktion für ein zweidimensionales Gitter	28
3.8	Beugungsbilder an einer rekonstruierten Saphir(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche .	29
3.9	Geometrie bei azimuthaler Verdrehung	30
3.10	Streuung an einer sinusförmigen harten Wand	34
3.11	Beugungsintensität beschrieben durch eine Besselfunktion	36
3.12	Simulation von Beugungskarten	38
3.13	Simulation der Intensitätsverteilung bei Streuung an SiO ₂ /Mo(112)	40
3.14	Experimentelle Beugungskarten mit zusätzlichen Intensitätsmodu- lationen	43
3.15	Projizierte Intensitätsverteilungen für Streuung von H ₂ an SiO ₂ / Mo(112) sowie kohärenter und inkohärenter Anteil	46
3.16	Helium-Streuverteilungen in random-Richtung	47
3.17	FWHM bei Streuung an TiO/Mo(112) in Kanalrichtung	48
3.18	FWHM bei Streuung an Mo(112), SiO ₂ /Mo(112) und FeO/Cu(001) in random-Richtung	49
3.19	Temperaturabhängigkeit der Breite der Beugungslinien	50
3.20	Simulierte Streuverteilungen mit abstandsabhängiger Korrelation .	52
3.21	Streuverteilungen an SiO ₂ /Mo(112)	53
3.22	Messung der Streuverteilungs-Triangulation	55

Abbildungsverzeichnis

3.23	Simulation der Streuverteilungs-Triangulation	57
3.24	Elektronenanzahlverteilungen an Cu(001)	59
3.25	IST-Kurve an Cu(001)	60
3.26	Simulierte Elektronenanzahlverteilungen	62
4.1	Strukturmodelle SiO ₂ /Mo(112)	66
4.2	XPS, UPS, IRAS und HREELS-Messungen an SiO ₂ /Mo(112) . . .	67
4.3	STM-Messungen an SiO ₂ /Mo(112)	68
4.4	LEED-Messungen an Mo(112) und SiO ₂ /Mo(112)	69
4.5	Auger-Messungen	70
4.6	LEED-Bild von p(1x3)SiO ₂ /Mo(112)	71
4.7	IST-Messungen an SiO ₂ /Mo(112)	72
4.8	IST Vergleich von Messung und Simulation	73
4.9	IST-Kurven an SiO ₂ /Mo(112) für verschiedene Einfallswinkel . . .	74
4.10	Klassische Streuverteilung an 1 ML SiO ₂ /Mo(112)	76
4.11	Vergleich der Streuverteilungen von Messung und Simulation . . .	76
4.12	Äquipotentiallinien des gemittelten Wechselwirkungspotentials und simulierte Trajektorien für zwei Modelle	77
4.13	Beugungsbild und Beugungskarte für die Mo(112)-Oberfläche . . .	78
4.14	Beugung mit H ₂ -Molekülen an 1 ML SiO ₂	80
4.15	Beugung mit He-Atomen an 1 ML SiO ₂	81
4.16	Äquipotentialflächen des gemittelten DFT-Wechselwirkungspoten- tials und simulierte Trajektorien	82
4.17	Simulierte Streuverteilungen für network- und cluster-Modell . . .	83
4.18	Experimentelle und simulierte Beugungskarten	84
4.19	Intensitätsoszillation der Beugungsordnungen 0 bis 3	85
4.20	Intensitätsmodulation zur experimentellen Korrugationsbestimmung	86
4.21	Vergleich der Beugung für verschiedene Potentiale	87
5.1	Strukturmodelle für O/Mo(112) und O-Bedeckung als Funktion der O ₂ -Dosis	92
5.2	Adsorptionsplätze und Strukturmodelle für O/Mo(112)	93
5.3	LEED-Bilder mehrerer O/Mo(112)-Adsorbatüberstrukturen	94
5.4	Überstrukturphasen als Funktion von Druck und Temperatur . . .	95
5.5	Überstrukturphasen nach Ausheilen der Probe im UHV	96
5.6	Intensitätsoszillationen und Beugungsbilder während der Sauer- stoffadsorption	97
5.7	FAD-Bilder während der Sauerstoffadsorption	98
5.8	Beugungskarten an O/Mo(112)	100
5.9	LEED-Bild und Modell der c(2 × 4)-Überstruktur	101
5.10	Streuverteilungen und Beugungskarten an c(2 × 4)O/Mo(112) . . .	103
5.11	Illustration zur Interferenz an c(2 × 4)	104
5.12	Simulation der Beugung gemäß einer Doppelspaltanordnung	105
5.13	Beugungsbild, experimentelle und simulierte Beugungskarte	107

5.14	IST-Kurven an O/Mo(112)	108
5.15	Streuverteilungs-Triangulation an $c(2 \times 4)$ O/Mo(112)	109
5.16	IST-Kurven an $c(2 \times 4)$ O/Mo(112) für Messung und Simulation . .	110
5.17	IST-Messung und -Simulation an $pg(2 \times 1)$ O/Mo(112)	111
5.18	Streuverteilungs-Triangulation an $c(4 \times 2)$ O/Mo(112)	112
5.19	Ionenstrahltriangulation an $p(4 \times 2)$ O/Mo(112)	113
5.20	Ionenstrahltriangulation an $p(1 \times 2)$ O/Mo(112)	114
5.21	Streuverteilungs-Triangulation an $p(1 \times 2)$ O/Mo(112)	115
6.1	Strukturmodelle für verschiedene Terminierungen von $V_2O_3(0001)$	120
6.2	LEED-Bilder der Au(111)-Oberfläche und von $V_2O_3/Au(111)$. . .	121
6.3	IST-Messungen von Au(111) und $V_2O_3/Au(111)$	122
6.4	Strukturmodelle für die V_2O_3 -Oberfläche	122
6.5	IST-Kurven aus Messung und Simulation für verschiedene Modelle der V_2O_3 -Oberfläche	123
6.6	IST-Simulationen für Modifikationen des Kresse-Modells	124
7.1	Untersuchungen von Karunamuni et al. zu FeO/Cu(001)	128
7.2	LEED-Bilder nach Oxidation von n ML Fe/Cu(001)	129
7.3	LEED-Bilder nach schrittweiser Deposition und Oxidation von Fe .	130
7.4	Mehrfachstreuung bei FeO/Pt(111)	131
7.5	Mehrfachstreuung bei LEED	132
7.6	Schema des LEED-Bildes für die Struktur „Achteck“	133
7.7	Schema des LEED-Bildes für die Struktur „Kreuz-Hexagonal“ . . .	133
7.8	Schema des LEED-Bildes für die Struktur „Hexagonal“	134
7.9	Schema des LEED-Bildes für die Struktur „hexagonales Moiré“ . .	134
7.10	FAD an verschiedenen Adsorbat- und Oxidüberstrukturen	135
7.11	IST-Kurven an verschiedenen Adsorbat- und Oxidüberstrukturen .	137
7.12	IST-Kurve und Simulation mit Projektionsmodell an „Hexagonal“	138
7.13	Streuverteilungs-Triangulationskurven an vier Oxidüberstrukturen	139
7.14	Atomanordnung und Symmetriebreiten FeO(111) und $Fe_3O_4(111)$.	140
8.1	Alaninadsorbatphasen auf Cu(110)	144
8.2	Strukturmodelle für enantiopures Alanin auf Cu(110)	145
8.3	Strukturmodelle für racemisches Alanin auf Cu(110)	145
8.4	LEED und FAD an der Cu(110)-Oberfläche	146
8.5	Spekularintensität gestreuter He-Atome während des Wachstums von Alanin auf Cu(110)	147
8.6	LEED-Bilder an Alaninadsorbaten ohne Ausheilen der Probe	148
8.7	LEED-Bilder an verschiedenen Alaninadsorbatphasen	149
8.8	FAD-Streuverteilungen an Alanin/Cu(110)	149
8.9	Kanalbreiten für eine $pg(3 \times 2)$ - und $c(3 \times 2)$ -Einheitszelle	151
8.10	LEED-Bild und -Schema für racemisches Alanin	152
8.11	LEED-Bild und -Schema für enantiopures Alanin	152

Abbildungsverzeichnis

8.12	Klassische Streuverteilungen der sauberen und mit Alanin bedeckten Cu(110)-Oberfläche	154
8.13	Streuverteilungs-Triangulationskurven an Alanin/Cu(110)	155
8.14	Simulierte Streuverteilungs-Triangulationskurven im Vergleich mit der Messung	156
8.15	Modell für enantiopures R-Alanin	157

Abkürzungen

Abkürzung	Erklärung
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
AFM	atomic force microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
a.u.	atomic units (atomare Einheiten)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
FAD	fast atom diffraction (Beugung schneller Atome)
FWHM	full width at half maximum (volle Halbwertsbreite)
HAS	Heliumatomstreuung
HREELS	high-resolution electron energy loss spectroscopy (hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie)
IRAS	Infrarotabsorptionsspektroskopie
IST	Ionenstrahltriangulation (ion beam triangulation – IBT)
LEED	low energy electron diffraction (Beugung niederenergetischer Elektronen)
MCP	Microchannelplate-Detektor (ortsauflösender Teilchendetektor)
NEXAFS	near edge X-ray absorption fine structure (Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie)
OCB	Wechselwirkungspotential von O'Connor und Biersack
PES	Photoelektronenspektroskopie
PhD	photo electron diffraction (Photoelektronenbeugung)
RHEED	reflection high energy electron diffraction (Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion)
SIMS	secondary ion mass spectroscopy (Sekundärionenmassenspektroskopie)
STM	scanning tunneling microscopy (Rastertunnelmikroskopie)
SXRD	surface X-ray diffraction (oberflächensensitive Röntgenbeugung)
TEAS	thermal energy atom scattering (Streuung von Atomen mit thermischen Energien)
TOF	time-of-flight (Flugzeit-Spektroskopie)
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)

Kapitel 1

Einleitung

Die Kenntnis der atomaren Anordnung an Oberflächen ist von entscheidender Bedeutung für das Verständnis vielfältiger Prozesse in Physik, Chemie, Biologie oder Materialwissenschaft. Die technologische Nutzung dieser Prozesse sind ein Grund für die rasante Entwicklung oberflächenphysikalischer Analysemethoden in den letzten 50 Jahren und damit für das derzeitige Wissen über Oberflächenstrukturen [1].

Die häufig genannte Motivation für die Untersuchung der Struktur von Oberflächen ist das Ziel, die Prozesse der heterogenen Katalyse zu verstehen [2]. Festkörperkatalysatoren beschleunigen den Ablauf chemischer Reaktionen durch die Absenkung der Aktivierungsenergie. Einige Beispiele dafür sind die großtechnische Herstellung diverser Grundstoffe der chemischen Industrie, die Nutzung in der Erdölraffinerie und Petrochemie sowie die Entfernung von Schadstoffen beispielsweise bei der Oxidation von Kohlenmonoxid in Fahrzeugkatalysatoren [3]. Für eine effiziente Umwandlung muss die katalytisch aktive Oberfläche möglichst groß sein und deswegen werden in der Regel poröse Materialien oder Pulver verwendet. Eine Untersuchung der an der Oberfläche dieser komplexen Systeme stattfindenden Prozesse, bei den technisch relevanten Temperaturen und Drücken, ist nicht möglich. Ein oberflächenphysikalischer Ansatz zur Lösung dieses Problems wurde bereits 1922 von I. Langmuir (Nobelpreis 1932) formuliert [4]: *„Most finely divided catalysts must have structures of great complexity. In order to simplify our theoretical consideration of reactions at surfaces, let us confine our attention to reactions on plane surfaces. If the principles in this case are well understood, it should then be possible to extend the theory to the case of porous bodies. In general, we should look upon the surface as consisting of a checkerboard ...“*. Die Umsetzung dieses Ansatzes konnte erst viele Jahre später durch die Verwendung von Ultrahochvakua realisiert werden. Entscheidende Beiträge für die Untersuchung von Modellsystemen hat dabei G. Ertl (Nobelpreis 2007) geleistet [5].

Auch in der Halbleiter- und Informationsspeichertechnologie spielt die Charakterisierung von Oberflächen eine wichtige Rolle. Das Interesse an den Eigenschaften niedrigdimensionaler Systeme ist besonders groß, weil hier epitaktische Schichten auf einkristallinen Substraten direkt in elektronischen Bauteilen genutzt werden [2]. Bei deren zunehmenden Miniaturisierung wird der Einfluss der Oberfläche immer bedeutender. Die atomare Struktur der Ober- bzw. Grenzfläche bestimmt die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Oberflächen,

dünnen Schichten und Schichtsystemen. Sie ist deswegen für das Verständnis von technologisch genutzten, aber nicht immer im Detail erklärbaren, physikalischen Effekten entscheidend.

Für die quantitative Bestimmung der atomaren Struktur der Oberfläche stehen eine Vielzahl an Analysemethoden zur Verfügung [1, 2, 6–8]. Verschiedene physikalische Effekte werden dabei genutzt. Die am häufigsten verwendete Methode ist die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED). Die hohe Oberflächensensitivität und der geringe technische Aufwand führten trotz nicht trivialer Auswertung der Messdaten dazu, dass die meisten der bisherigen Strukturbestimmungen durch LEED erfolgten. Weitere Methoden, die die Beugung von Teilchen oder Licht an der kristallinen Struktur der Oberfläche nutzen, sind die Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (RHEED), die oberflächensensitive Röntgenbeugung (SXR) und die Beugung bei der Streuung von Atomen mit thermischen Energien (TEAS oder HAS). Allen Methoden gemeinsam ist die Bestimmung der Periodizität oder Symmetrie durch die Position von Beugungsreflexen und der atomaren Anordnung innerhalb der Einheitszelle durch die relative Intensität der Reflexe. Rasternde Methoden, wie die Rastertunnelmikroskopie (STM) oder die Rasterkraftmikroskopie (AFM), liefern direkt Realrauminformationen. Allerdings bilden sie die Elektronendichteverteilung ab und lassen erst durch die Simulation entsprechender Bilder quantitative Aussagen über Atompositionen zu. Methoden, die auf die elektronische Struktur sensitiv sind, wie Auger-Elektronen- (AES) und Photoelektronenspektroskopie (PES: XPS, UPS, PhD), können teilweise sowohl chemische als auch strukturelle Informationen liefern. Dies gilt auch für Methoden der Röntgenabsorptionsspektroskopie (SEXAFS, NEXAFS). Die Streuung niederenergetischer Ionen (LEIS) ist oberflächensensitiv und erlaubt ebenfalls Rückschlüsse auf Struktur und chemische Elemente. Mit schwingungsspektroskopischen Methoden wie Infrarotabsorptions- (IRAS) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) werden hauptsächlich Adsorbat-Strukturen untersucht. Mit steigender Rechenleistung gewinnen auch theoretische Methoden mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) zunehmend an Bedeutung. Es gibt zwar einige Nachteile und Fälle mit Ungenauigkeiten, jedoch erlaubt insbesondere die automatisierte Suche nach stabilen Modellen – in Kombination mit experimentellen Methoden – eine effektive Strukturbestimmung [9]. Die gleichzeitige Anwendung mehrerer Methoden ist allgemein notwendig für die Bestimmung atomarer Anordnungen an Oberflächen [7–10].

Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden der streifenden Streuung schneller Atome werden vielfältig zur Untersuchung von Oberflächen eingesetzt [11]. Durch den geringen Einfallswinkel von etwa 1° bei Projektilenergien von einigen keV ist eine hohe Oberflächensensitivität sichergestellt. Gleichzeitig ermöglicht die Verwendung relativ hoher Energien eine sehr effiziente Detektion der Teilchen. Dies erlaubt sehr geringe Teilchenraten, sodass – auch durch die geringe Energie der Bewegung senkrecht zur Oberfläche – eine Schädigung oder Modifikation der Oberfläche ausgeschlossen ist. Die streifende Streuung erlaubt die Aufnahme von Wachstumsoszillationen bei der Herstellung ultradünner Schichten [12],

die chemische Analyse mit protoneninduzierter Auger-Elektronen-Spektroskopie [13], magnetische Messungen (Elektroneneinfangspektroskopie – ECS [14]) sowie die Bestimmung der atomaren Oberflächenstruktur (Ionenstrahltriangulation – IST [15, 16] und Beugung schneller Atome – FAD [17, 18]). Die Entdeckung der Beugung schneller Atome vor einigen Jahren in dieser Arbeitsgruppe sowie unabhängig in der Arbeitsgruppe von P. Roncin (LCAM, Orsay) führte zu Untersuchungen diverser Systeme und der Methode selbst [19]. Die Analyse der Phänomene bei FAD für ein tieferes Verständnis der Methode ist auch Teil dieser Dissertation [20, 21]. Dies gilt auch für die Weiterentwicklung der Auswertung von Ionenstrahltriangulationsmessungen [22] und die Anwendung der klassischen Regenbogenstreuung für die Strukturbestimmung [23]. Weiterhin wurde eine neue Form der Triangulation entwickelt, die auf der Detektion der gestreuten Teilchen basiert.

Wesentlicher Teil dieser Arbeit war die Präparation und Strukturbestimmung ultradünner, oxidischer Schichten. Bei der Untersuchung von Oxidoberflächen hat die Verwendung von dünnen, epitaktisch aufgewachsenen Schichten mehrere Vorteile gegenüber der Analyse von Einkristalloberflächen [24–26]. Während die Oberflächen von Metallen mit einer sehr hohen Ordnung präpariert werden können, ist dies für oxidische Kristalle nicht immer möglich. Durch Aufdampfen ultradünner Oxidschichten auf Metallsubstraten können atomar glatte, kristalline Oberflächen hergestellt werden, die als Modellsysteme beispielsweise für die heterogene Katalyse untersucht werden können [27–30]. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften können ähnlich der Einkristalloberfläche sein. Durch Variation der Präparationsbedingungen können aber auch gezielt Schichten mit neuen Eigenschaften, unterschiedlicher Struktur und Stöchiometrie erzeugt werden [25, 31]. Bei einigen, auf elektrischen Ladungsträgern basierenden Messmethoden, wie STM, ist die Untersuchung von Oxidoberflächen erst für ultradünne Oxidschichten auf einem Metallsubstrat möglich, da dadurch die Aufladung der Oberfläche des isolierenden Oxids vermieden werden kann.

Die Strukturen verschiedener Systeme wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht, wobei Einkristalle von Metallen als Substrat verwendet wurden. Ausführlich analysiert wurde die Präparation und atomare Struktur der ultradünnen Schichten $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$, $\text{TiO}_2/\text{Mo}(112)$, $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{Cu}(001)$ und $\text{V}_2\text{O}_3/\text{Au}(111)$, mehrerer Sauerstoffadsorbatstrukturen $\text{O}/\text{Mo}(112)$ sowie der Aminosäure Alanin adsorbiert auf $\text{Cu}(110)$ [22, 23, 32–36]. Mit dem zu letzt genannten System wurde erstmals die atomare Struktur von organischen Molekülen auf einem Metallsubstrat durch Methoden der streifenden Streuung schneller Atome untersucht.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Nach der Vorstellung des experimentellen Aufbaus in Kapitel 2 werden in Kapitel 3 die verwendeten Methoden zur Untersuchung der atomaren Struktur beschrieben. Dabei werden auch Messergebnisse präsentiert, die nicht für die Strukturbestimmung genutzt werden, sondern zum tieferen Verständnis der Methoden beitragen. In den folgenden Kapiteln 4–8 werden die Messungen an den einzelnen Systemen vorgestellt und Strukturmodelle überprüft, modifiziert oder neu aufgestellt. Den Abschluss der Arbeit bildet Kapi-

tel 9 mit Zusammenfassung und Ausblick. Einige der in dieser Dissertation vorgestellten Ergebnisse wurden bereits in internationalen Fachzeitschriften publiziert. Eine Zusammenstellung findet sich in der Publikationsliste auf Seite 183.

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl „Physik der Grenzflächen und dünnen Schichten“ am Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin unter Leitung von Prof. Dr. Helmut Winter realisiert. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Vorhaben im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 546 („Struktur, Dynamik und Reaktivität von Übergangsmetalloxid-Aggregaten“) sowie des Projekts Wi 1336 finanziell unterstützt.

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau

Für die Untersuchungen der atomaren Struktur ultradünner Schichten stand eine speziell für die streifende Atomstreuung konzipierte UHV-Kammer zur Verfügung. In ihr wurden sowohl die Präparation der Proben, das Wachstum der Schichten als auch sämtliche oberflächenanalytischen Messungen durchgeführt. Ein Überblick über die gesamte Messapparatur gibt das Foto in Abbildung 2.1. Im rechten Teil des Bildes befindet sich der Ionenbeschleuniger, der zur Erzeugung und Fokussierung der Ionenstrahlen dient. In der Mitte sind die UHV-Streukammer und links die Messrechner und Elektronik zur Steuerung und Auswertung der Messungen zu sehen. Die sogenannte „NESA“-Anlage wurde schon in früheren Experimenten verwendet und der Aufbau und die Funktionsweise der Komponenten ausführlich beschrieben [37, 38]. Eine ähnliche Messapparatur wurde auch in [39, 40] vorgestellt. Aus diesem Grund werden die wesentlichen Bestandteile hier nur kurz zusammengefasst. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuer Aufbau eines Elektronendetektors und eines ortsauflösenden Teilchendetektors realisiert. Sie ermöglichen die Methoden der Ionenstrahltriangulation und der Streuung bzw. Beugung schneller Atome einzusetzen.

2.1 Ionenbeschleuniger

Zur Erzeugung des Ionenstrahls wurde ein 30 kV Kleinbeschleuniger verwendet. Die Atome oder Moleküle des zugeführten Gases (hier Wasserstoff oder Helium) werden in einer Penning-Quelle durch Stöße mit Elektronen ionisiert. Mit einer Spannung von bis zu 30 kV werden die positiv geladenen Ionen aus dem Plasma der Ionenquelle beschleunigt und in einer folgenden elektrostatischen Linse fokussiert. In einem 90°-Umlenkmagneten werden die Ionen nach dem Verhältnis q/m der Ladung q und der Masse m separiert. In der anschließenden Hochvakuum-Kammer konnte der Ionenstrahl mittels zweier elektrischer Quadrupole weiter fokussiert und mit drei Plattenpaaren horizontal und in Kombination mit dem Umlenkmagneten vertikal ausgerichtet werden. Die Ionen werden anschließend in einem Gastarget neutralisiert. Dies ist insbesondere für eine ausreichende Intensität des Heliumatomstrahls mit Projektilenergien $E \leq 2 \text{ keV}$ notwendig. Nicht neutralisierte Ionen werden durch das elektrische Feld eines folgenden Plattenpaares (1 in Abbildung 2.2) aus der Strahlachse gelenkt.

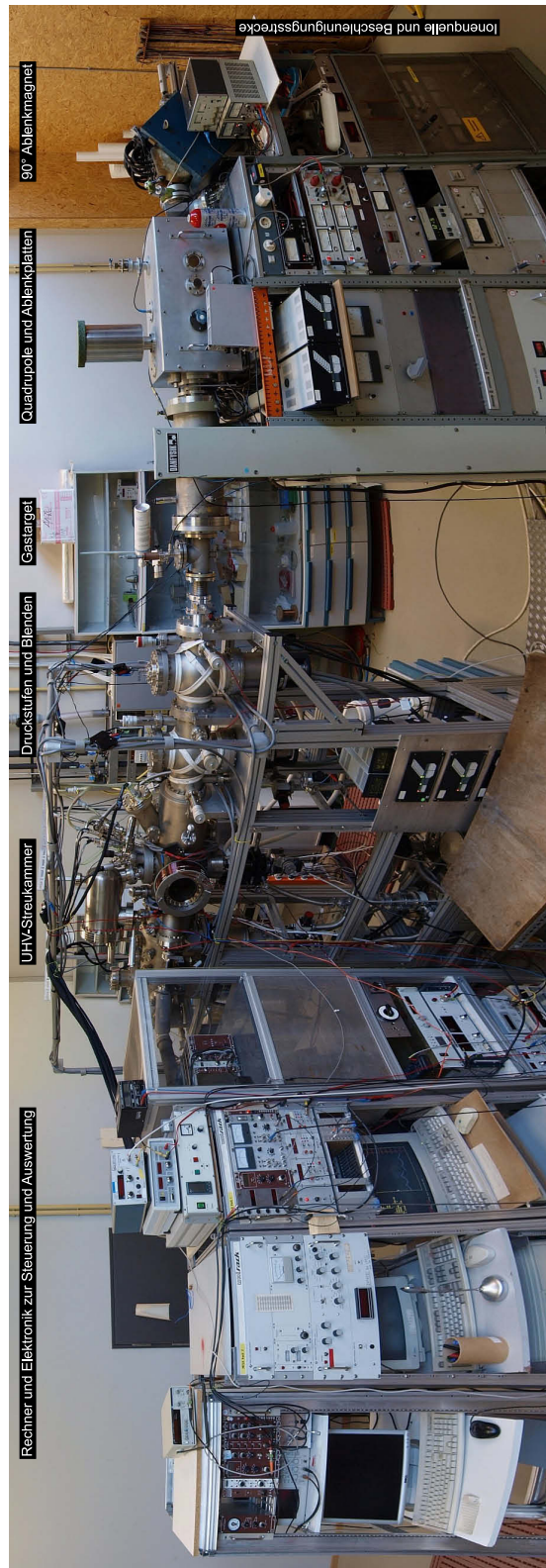


Abbildung 2.1: Panoramaaufnahme der Messapparatur.

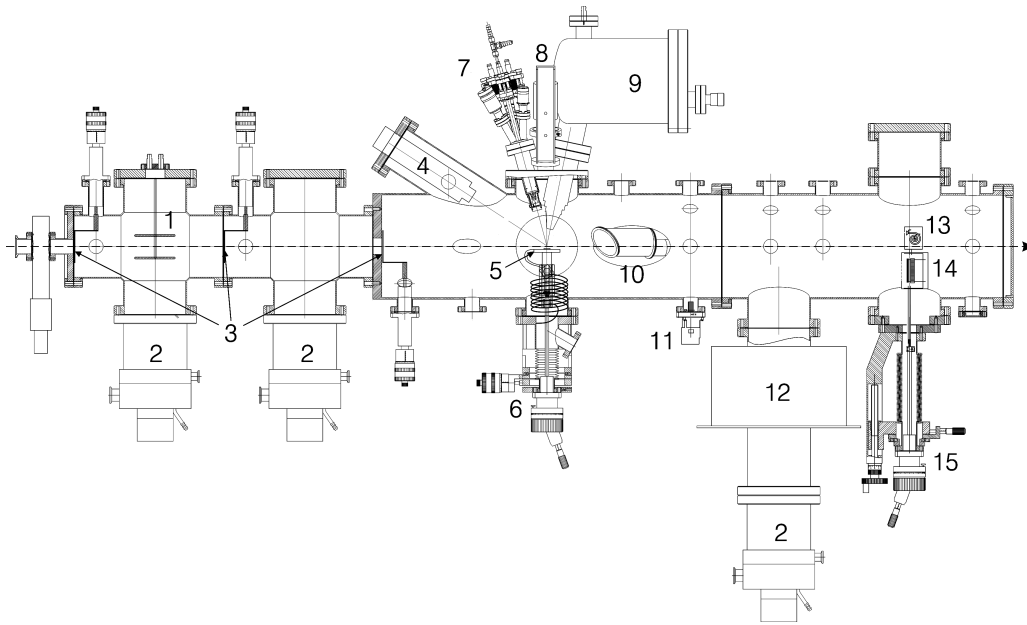


Abbildung 2.2: Aufbau der Streukammer (Seitenansicht, Teilchenstrahl von links). 1) Ablenkplatten, 2) Turbomolekularpumpen, 3) Blendenpaare, 4) Elektronenkanone, 5) Target, 6) Targetmanipulator, 7) Elektronenstrahlverdampfer (Focus/Omicron), 8) Laser, 9) Elektronen-Energieanalysator, 10) Elektronendetektor, 11) Extraktor-Röhre, 12) Titansublimationspumpe, 13) Channeltron, 14) Channelplate-Detektor, 15) Präzisionsmanipulator.

2.2 UHV-Streukammer

Abbildung 2.2 zeigt den Aufbau der UHV-Streukammer. Sie ist über zwei differentiell gepumpte Druckstufen mit dem HV-Bereich der Strahlfokussierung verbunden. Das Druckgefälle von $p \sim 10^{-6}$ mbar auf $p \sim 10^{-10}$ mbar wird durch zwei Turbomolekularpumpen (2) und jeweils drei horizontale und vertikale Schlitzblenden (3) aufrecht gehalten. Jede Blende verfügt über zwei Schlitze mit einer Breite von 1 und 0,2 mm, die zur Erzeugung eines kollimierten Teilchenstrahls schrittweise in die Strahlachse geschoben werden. Aus dem Abstand der äußeren Blenden von 75 cm ergibt sich eine Strahldivergenz von $0,03^\circ$. Durch Verstimmen der mittleren Blende kann sie für Beugungsmessungen auf weniger als $0,01^\circ$ verkleinert werden. In der Streukammer wird durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Titansublimationspumpe (12) und eine weitere magnetgelagerte Turbomolekularpumpe ein Basisdruck von $p = 3 \cdot 10^{-11}$ mbar erzielt. Ultrahochvakua werden erst durch Ausheizen der Kammer ermöglicht. Dazu wird die gesamte Streukammer nach ihrer Evakuierung durch ein Zelt aus Glasfasermatten umhaust und mittels mehrerer Heizstäbe für 2–3 Tage bei etwa $T = 120^\circ\text{C}$ geheizt. Die Druckmessung in der UHV-Kammer erfolgte mit einer Extraktor-Röhre (11) und einem Heißkathoden-Ionisationsmanometer, die Restgasanalyse mit einem Quadrupol-

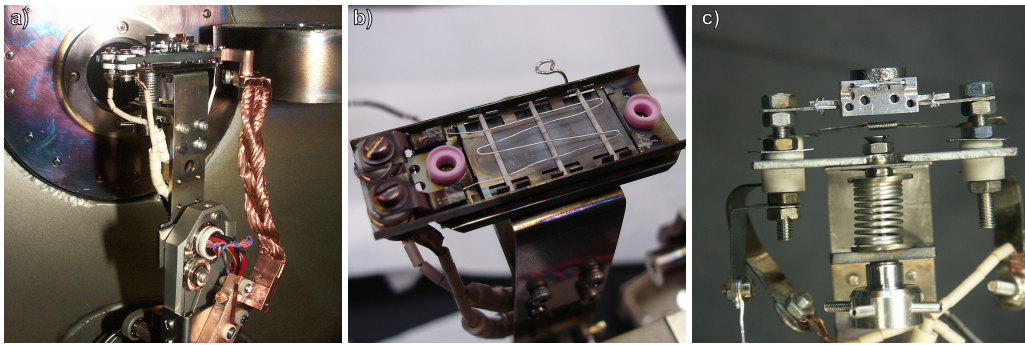


Abbildung 2.3: a) Cu(001)-Kristall mit Kupferwärmetauscher zur Targetkühlung und b) Filament der Elektronenstoßheizung der Firma VG Scienta. c) Mo(112)-Kristall mit eigenem Aufbau einer Elektronenstoßheizung.

Massenspektrometer¹.

Die Einkristalle wurden entsprechend der gewünschten Oberflächenrichtung geschnitten und mechanisch poliert². Die Cu(001)-Probe ($\varnothing 11,9 \times 3$ mm) und die Cu(110)-Probe ($\varnothing 11,7 \times 2,4$ mm) wurden in einem Bauteil aus Edelstahl, die Mo(112)-Probe ($\varnothing 9,7 \times 3,7$ mm) in einem Tantalblock gehalten (Abbildung 2.3). Der Au(111)-Kristall ($7 \times 8 \times 1,5$ mm) war eine Leihgabe von Dr. H. Kühlenbeck, FHI Berlin. Die Säuberung der Oberflächen von Adsorbatatomen und die Entfernung von Defektstrukturen wie Inseln und größeren Stufen erfolgte in der Streukammer durch streifenden Beschuss mit Argon-Ionen ($E = 25$ keV, $I \approx 5 \mu\text{A}$, $\Phi_{\text{in}} \approx 2,5^\circ$). Während dessen wurde die Probe programmgesteuert um 360° azimuthal gedreht. Dieses sogenannte Ionenätzen oder „Sputtern“ geschah im Wechsel mit dem Ausheilen der Probe, zur atomaren Glättung der Oberfläche. Die Präparationsprozedur für die einzelnen Kristalle wird in den jeweiligen Kapiteln genauer beschrieben.

Das elektrisch isoliert befestigte Target (5) kann mit einem Präzisionsmanipulator³ (6) in alle Raumrichtungen verschoben, um 90° polar gekippt, um 360° azimuthal gedreht und diese Drehachse zur Variation des polaren Einfallswinkels des Atomstrahls um bis zu $2,5^\circ$ gekippt werden. Die Ausrichtung der Oberflächennormalen auf die Drehachse des Manipulators erfolgte mit Hilfe eines Lasers (8) und eines Wobble-Sticks, mit dem die Kippung des Targets für eine zweite polare Richtung justiert werden konnte (Abbildung 2.3c).

Für die Cu(001)-, Cu(110)- und Au(111)-Kristalle wurde eine Elektronenstoßheizung der Firma VG Scienta verwendet (Abbildung 2.3a und b), die Proben-temperaturen bis 1200°C ermöglicht. Die Kühlung des Manipulators durch flüssigen Stickstoff (Wärmeleitung durch Kupferdrähte siehe Abbildung 2.3a), für Temperaturen bis -140°C , kam bei den hier beschriebenen Experimenten nicht

¹ Transpector TC100, Leybold Inficon

² U. Linke, Forschungszentrum Jülich.

³ VG Scienta

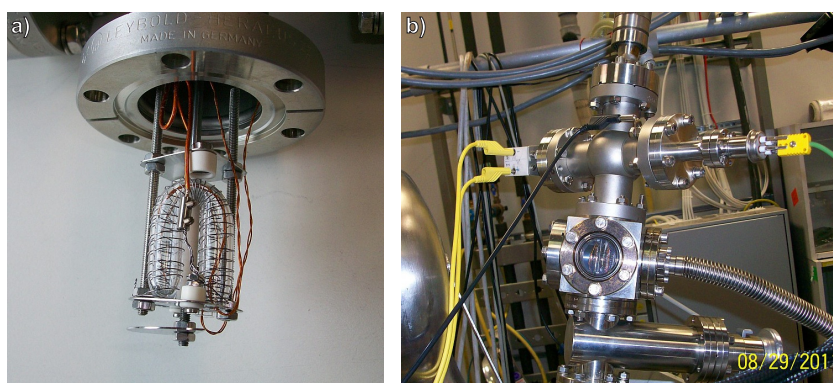


Abbildung 2.4: Verdampfer für Alanin. a) Zwei ohmsch geheizte Quarzglasgefäße (2. verdeckt) können mit S- und R-Alanin befüllt werden. Die Temperaturmessung erfolgt durch je ein Thermoelement im Verdampfergut. Mittels Shutter kann die Verdampfung in Richtung Target unterbrochen werden. b) Gesamter Aufbau mit Wellenschlauch zur Turbomolekularpumpe und Absperrschieber zur Streukammer [41].

zum Einsatz. Die Temperaturen wurden mit einem sich direkt an der Targethalterung befindlichen Thermoelement (Typ N) gemessen. Bei nicht zu schnellen Temperaturänderungen wird eine Messgenauigkeit von ± 10 K abgeschätzt. Für die hochschmelzende Mo(112)-Probe wurde eine von D. Blauth entworfene Elektronenstoßheizung verwendet (Abbildung 2.3c). Sie ermöglicht bei einer Potentialdifferenz zwischen Probe und Filament von 1500 V und Emissionsströmen von 150 mA Targettemperaturen bis 1700°C. Die Temperaturmessung erfolgte durch ein Infrarotthermometer⁴ von außerhalb der Streukammer durch ein Quarzglasfenster. Vergleichsmessungen mit einem Pyrometer⁵ bestätigten die ermittelten Temperaturen. Ein systematischer Fehler von ± 30 K ist dennoch nicht auszuschließen.

Zur Herstellung der Metalloxidfilme wurden ultradünne Metallschichten mittels eines oberhalb des Targets befindlichen Elektronenstrahlverdampfers⁶ aufgedampft (7). Durch Beschuss mit Elektronen ($E_e \sim 900$ eV, $I_{em} \sim 20$ mA) wird das Verdampfergut erhitzt und in Richtung des Targets verdampft bzw. sublimiert. Der Materialfluss wird durch Messung eines ionischen Anteils durch einen sogenannten Flussmonitor kontrolliert. Als Verdampfergut wurde ein Silizium-, Eisen-, bzw. ein Vanadiumstab⁷ ($\varnothing 2$ mm) verwendet. Die Zufuhr von molekularem Sauerstoff während oder nach der Bedampfung erfolgte durch Befüllen der Streukammer bis zu Drücken von $p = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar über ein UHV-Dosierventil.

Für die Präparation der Alanin-Adsorbatstrukturen wurde der in Abbildung

⁴ Inspacto HT, Infrapoint GmbH

⁵ PV 11, Keller HCW GmbH

⁶ EFM3T, Focus / Omicron Vakuumphysik GmbH

⁷ Silizium: Reinheit 99,999% (GoodFellow), Eisen: 99,9985%, Vanadium: 99,5% (Alfa Johnson Matthey GmbH).

2.4 gezeigte Aufbau verwendet. Diese selbst entwickelte Konstruktion ermöglicht das gleichzeitige Verdampfen zweier verschiedener Stoffe. Die Besonderheit ist dabei die Bedampfung von oben, während in der Regel der Molekülstrom von unten auf ein nach unten zeigendes Target gerichtet wird. Das Molekulpulver wird hier in zwei U-förmigen Quarzglasgefäßen aufbewahrt⁸. Die Gefäße sind von je einem Draht aus Tantal umwickelt und können durch einen Strom von etwa 0,5 A auf Temperaturen bis 150°C geheizt werden. Die Temperaturmessung geschieht durch je ein Thermoelement, welches sich direkt im Verdampfergut befindet. Die nach unten gerichteten Öffnungen beider Glasgefäße können durch eine drehbare Blende unabhängig voneinander geschlossen werden. Der Druck im differentiell gepumpten Molekülverdampfer kann durch ein Ionisationsmanometer gemessen werden. Er beträgt $p \approx 2 \cdot 10^{-7}$ mbar und während der Verdampfung $p \approx 2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Der Verdampfer kann durch einen Absperrschieber von der UHV-Kammer getrennt werden, damit der Eintrag von Restgas so gering wie möglich ist und der Verdampfer ohne Brechen des Vakuums der Streukammer neu befüllt werden kann. Während der Bedampfung steigt der Druck in der UHV-Kammer auf etwa $p = 2 \cdot 10^{-9}$ mbar an.

Die Verdampfungsgefäße wurden jeweils mit etwa 0,2 g S- und R-Alanin in Form eines kristallinen Pulvers befüllt. Die Reinheit der Stoffe wird vom Hersteller (Fluka, Sigma Aldrich) mit 99,5% (S-Alanin) und 99% (R-Alanin) angegeben. Bei geschlossenem Absperrschieber wurde das Alanin bei 120°C für mehrere Stunden ausgegast. Da sich das Material mit der Zeit auch an den Innenwänden des Verdampfers ansammelt, wurde er durch äußere Heizbänder auf Temperaturen von etwa 90°C ebenfalls geheizt.

Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung an der Oberfläche mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) wurde eine Elektronenkanone⁹ (4) und ein Elektronenspektrometer¹⁰ (9) verwendet. Seitlich an der Kammer befindet sich ein SPA-LEED-System¹¹. Für die Aufnahme von Beugungsbildern gestreuter langsamer Elektronen (LEED) muss die Probe um 90° polar gekippt werden. Im hinteren Teil der Streukammer befindet sich auf einem Präzisionsmanipulator (15) ein Channeltron¹² (13) zur Detektion gestreuter Teilchen. Eine Lochblende ($\varnothing 0,5$ mm) vor dem Channeltron ermöglicht die Aufnahme polarer Winkelverteilungen gestreuter Projektile mit einer Auflösung von $\pm 0,03^\circ$.

Die Methoden AES, LEED und IST mittels Elektronendetektion benötigen aufgrund der dabei verwendeten geringen Elektronenenergien eine Kompensation des Erdmagnetfeldes. Dies wird durch eine die gesamte Streukammer umfassende Anordnung von drei Helmholtz-Spulenpaaren realisiert [38].

⁸ Angefertigt in der Glasbläserei des Instituts für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin.

⁹ LEG32, VG Scienta

¹⁰ CLAM 2, VG Scienta

¹¹ Omicron Nanotechnology GmbH

¹² X919BL, Photonis

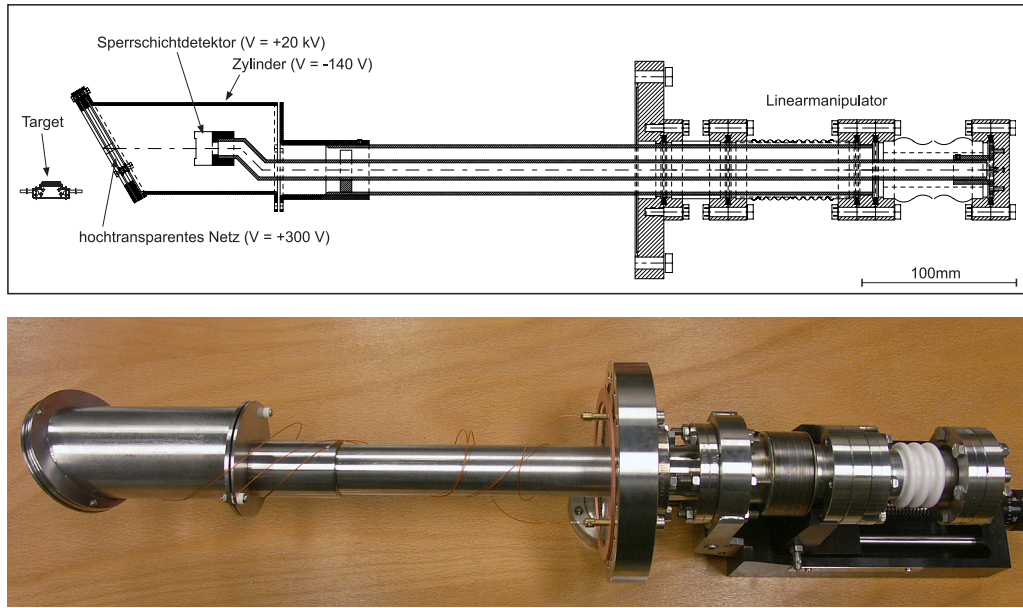


Abbildung 2.5: Konstruktionszeichnung [41] und Foto des noch nicht montierten Elektronendetektors.

2.2.1 Elektronendetektor

Seitlich der Probe befindet sich an der Apparatur ein Detektor zur Messung der Anzahl emittierter Elektronen pro Streueignis (10). Da die verwendete UHV-Anlage für das Aufdampfen dünner Schichten konzipiert war, kann der Detektor im Gegensatz zu anderen Aufbauten [42] nicht direkt senkrecht über dem Target (Abstand ~ 1 cm) positioniert werden. Um dennoch eine hohe Detektionseffizienz zu erreichen, wurde der bestehende, etwa 25 cm entfernte Elektronendetektor vollständig umgebaut. Die Konstruktion ermöglicht das Heranfahren des Detektors an das Target durch einen Linearmanipulator und ist in Abbildung 2.5 gezeigt.

Die während der streifenden Streuung von Atomen an der Oberfläche emittierten Elektronen werden durch das magnetische Feld zweier Helmholtz-Spulen-Paare und mit einem auf 300 V Spannungsdifferenz zum Target befindlichen hochtransparenten Netz (alter Aufbau 1600 V) in den Detektor geführt. Dort werden sie auf die Sensorfläche eines Halbleiterdetektors¹³ beschleunigt, der auf einem Hochspannungspotential von 20–25 keV liegt [43, 44]. In dessen Sperrschicht erzeugen die Elektronen Kaskaden von Elektron-Loch-Paaren, die die angelegte Sperrspannung von 60 V verringern. Die Höhe des Spannungspulses ist – aufgrund der gleichen kinetischen Energie der eintreffenden Elektronen und der im Vergleich zur Dauer des Emissionsprozesses ($\sim 10^{-11}$ s) deutlich geringeren Zeitauflösung des Detektors ($\sim 10^{-8}$ s) – proportional zur Anzahl emittierter Elektronen. Nach Verstärkung und Transformation des Signals auf Erdpotential werden die Höhen

¹³ Oberflächensperrschichtdetektor PIPS, Canberra

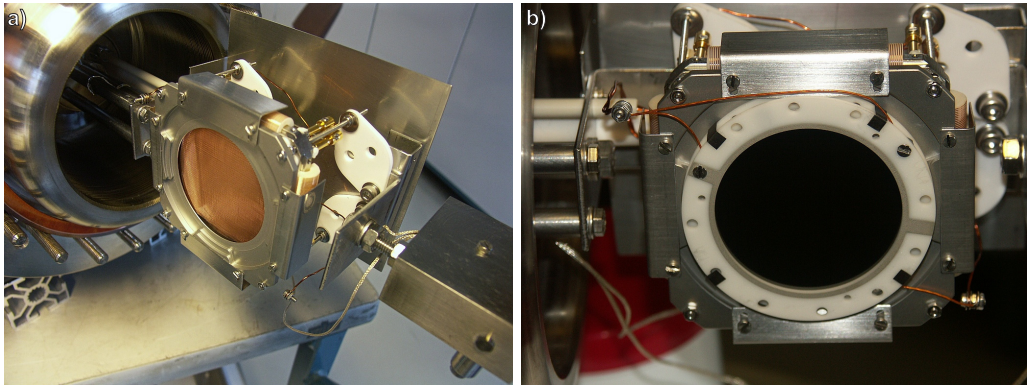


Abbildung 2.6: Microchannelplate-Detektor. a) Drähte (orange) der Verzögerungsleitungen zur Ortsbestimmung. Unten rechts ist das Gehäuse und die Lochblende des Channeltron-Detektors zu erkennen. b) MCP-Detektor mit montierten Channelplates. Die Metallumhausung mit einem hochtransparenten Netz an der Vorderseite ist bei beiden Aufnahmen entfernt.

der Spannungspulse über eine Vielkanalkarte¹⁴ in einem PC aufgenommen und in ein Histogramm einsortiert. Die resultierenden Elektronenanzahlverteilungen werden vom Computer gespeichert, während die Probe für IST-Messungen (Abschnitt 3.4.1) durch einen Schrittmotor azimuthal verdreht wird.

2.2.2 Microchannelplate-Detektor

Im hinteren Teil der Streukammer befindet sich unterhalb des Channeltrons in 82,5 cm Entfernung zum Target ein ortsauflösender Teilchendetektor¹⁵ (14). Zwei hintereinander liegende Mikrokanalplatten (microchannelplate – MCP) (Abbildung 2.6b) erzeugen beim Auftreffen eines Atoms oder Ions durch Sekundärelektronenvervielfachung Elektronenlawinen. Dazu wird zwischen beiden Seiten der Platten eine Spannungsdifferenz von 2300 V angelegt. Die Vorderseite befindet sich auf einem Potential von $V \approx -100$ V zur Unterdrückung von Signalen durch Elektronen. Die Elektronenlawine trifft dann auf eine Anordnung von zwei senkrecht zueinander gewickelten Drähten (Abbildung 2.6a). Je nach Auftreffort ergibt sich eine unterschiedlich lange Laufzeit der Pulse zu den vier Enden der Drähte. Mit einem time-to-digital-Konverter (TDC) können die x- und y-Position des detektierten Teilchens bestimmt und mittels eines PC-Programms (CoboldPC) in einem zweidimensionalen Histogramm gespeichert werden. Details zur Funktionsweise des Detektors und dessen Eigenschaften können [40, 45] entnommen werden.

Die Zeitauflösung des TDC von etwa 0,1 ns führt zu einer Ortsauflösung von etwa 0,1 mm und einem Raster von etwa 450×450 Kanälen im Detektionsbereich der

¹⁴ MCA-3, FAST ComTec GmbH

¹⁵ DLD40 Detektorkopf, ATR19 Verstärker und Diskriminator, HM1-B time-to-digital-Konverter, Roentdek Handels GmbH

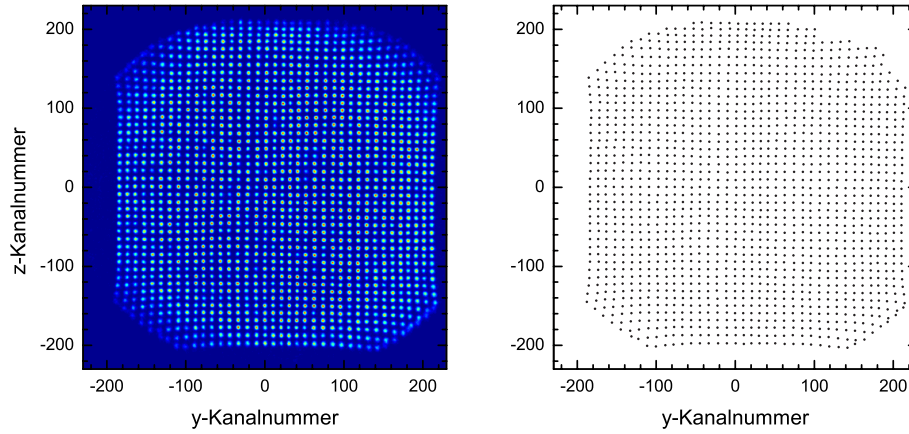


Abbildung 2.7: a) Intensitätsverteilung des direkten Atomstrahls in einem Raster von 1×1 mm auf dem Channelplate-Detektor sowie b) die zugehörigen Positionen aus Fits von Gaußfunktionen.

Channelplates ($\varnothing 47$ mm). Der Abstand der Kanäle ist jedoch nicht überall gleich, sondern variiert um bis zu $\pm 10\%$. Für eine hohe Genauigkeit der zu ermittelnden Abstände der Beugungslinien ist daher eine lokale Eichung des Channelplate-Detektors und Korrektur der einzelnen Peakpositionen zwingend notwendig. Dazu wurde die Breite des direkten Strahls (2 keV He-Atome) durch Verstellen der mittleren Blenden sehr stark reduziert. Durch eine Schrittmotorsteuerung am Manipulator wurde der Detektor in Schritten von 1 mm vertikal verfahren und die Intensitätsverteilung aufgenommen. Dies wurde für 38 verschiedene horizontale Positionen des Detektors mit Abständen von ebenfalls 1 mm wiederholt. In Abbildung 2.7a ist bereits mit bloßem Auge eine Verzerrung der Positionen des auftreffenden Teilchenstrahls erkennbar. Für eine exakte Auswertung wurden durch automatisierte Fits von Gaußfunktionen an die Messdaten die genauen Kanalnummern der Positionen des 1 mm-Rasters bestimmt (Abbildung 2.7b).

Damit kann der horizontale Δy und der vertikale Δz Abstand der Kanäle für die (y, z) -Position auf dem Channelplate berechnet werden. Der Kanalabstand ist in Abbildung 2.8 farbkodiert dargestellt. Der mittlere Kanalabstand in horizontaler Richtung (links) ist mit etwa 0,095 mm kleiner als der mittlere vertikale Kanalabstand (rechts) von 0,105 mm. Dies führt zu einer Verzerrung der entlang von Oberflächenkanälen auf einen Kreisbogen gestreuten Teilchen zu einer elliptischen Verteilung. Die Auflösung des Detektors ist in horizontaler Richtung größer, was günstig für die Bestimmung von Symmetriebreiten aus den azimuthalen Beugungslinienabständen ist.

Der horizontale Kanalabstand variiert in horizontaler Richtung, nicht jedoch entlang der senkrechten Richtung des Detektors. Entsprechendes gilt für den vertikalen Kanalabstand. Aus diesem Grund kann für eine Eichung für die azimuthalen Beugungslinienabstände eine einzelne Korrekturfunktion ermittelt werden. Sämtliche FAD-Streubilder in dieser Arbeit wurden auf diese Weise korrigiert.

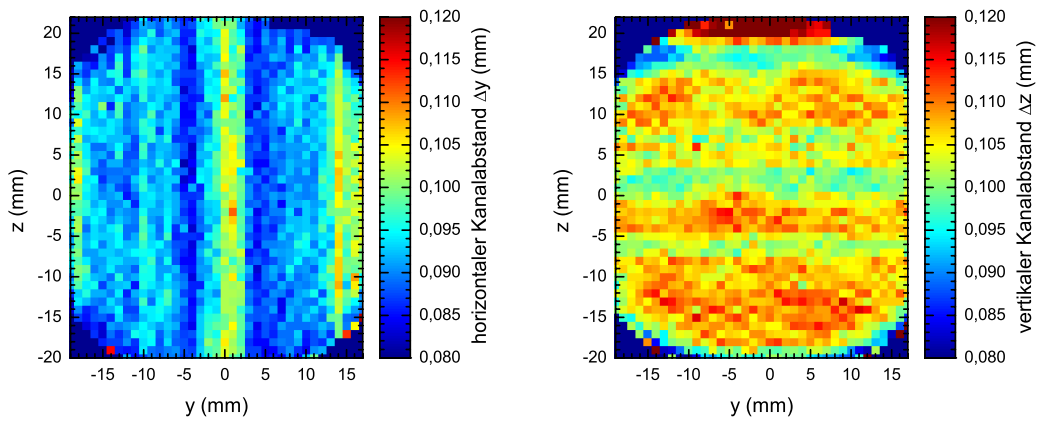


Abbildung 2.8: Farbkodierte Darstellung der ermittelten Kanalabstände in horizontaler (links) und vertikaler (rechts) Richtung bei verschiedenen Positionen auf dem MCP-Detektor.

Die Messunsicherheit der ermittelten Symmetrieabstände reduzierte sich dadurch deutlich.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

Neben der streifenden Streuung von Atomen wurden die Methoden der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) und die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) verwendet. Sie erlauben eine einfache Bestimmung der gegebenenfalls vorhandenen periodischen Ordnung der Oberfläche und deren chemischen Zusammensetzung¹. LEED und AES sind weit verbreitete Methoden und werden häufig in Kombination mit anderen Verfahren zur Oberflächenuntersuchung eingesetzt. Aus diesem Grund wird hier auf eine Beschreibung des jeweiligen physikalischen Prinzips und der technischen Umsetzung verzichtet und auf entsprechende Fachbücher verwiesen [2, 6].

3.1 Streifende Atomstreuung

In dieser Arbeit basieren die Untersuchungen der atomaren Struktur an der Oberfläche auf der streifenden Streuung schneller Atome. Als Projektile werden Wasserstoff- und Helium-Atome sowie Wasserstoff-Moleküle mit Projektilenergien E zwischen 1 und 30 keV und Einfallswinkeln von $\Phi_{\text{in}} = 0,2 - 2,5^\circ$ verwendet. Dabei kann die relativ langsame Bewegung senkrecht zur Oberfläche als entkoppelt von der schnellen Parallelbewegung betrachtet werden [11]. Senkrecht zur Oberfläche beträgt die Energie der Bewegung ($E_{\perp} = E \sin^2 \Phi_{\text{in}}$) nur etwa 1 eV, sodass ein Eindringen in den Festkörper vermieden wird und so eine hohe Oberflächensensitivität gewährleistet ist. Aufgrund des geringen Einfallswinkels und der langen Trajektorien der Projektile vor der Oberfläche findet die Wechselwirkung mit einer Vielzahl von Oberflächenatomen durch Kleinwinkelstöße statt. Der Energieübertrag auf einzelne Atome ist somit vernachlässigbar gering [46]. Die sehr effiziente Detektion der schnellen Projektile ermöglicht die Messung bei niedrigen Teilchenraten von einigen 10 000 pro Sekunde (entspricht Strömen von wenigen Femtoampere). Bei einer Messdauer von einigen Minuten und einer Aufteilung des Teilchenstroms auf eine untersuchte Fläche der Probe im mm^2 -Bereich ist somit auch bei sehr empfindlichen Oberflächenstrukturen eine Schädigung ausgeschlossen.

¹ Die quantitative I/V-LEED-Analyse durch die Auswertung der Intensität von Beugungsreflexen ermöglicht auch die Bestimmung von Atompositionen. Dies wurde hier jedoch nicht angewendet.

3.1.1 Wechselwirkungspotential

Die unterschiedliche Annäherung und Aufstreuung der Projektile bei der Streuung entlang verschiedener Oberflächenrichtungen ist die Basis für die verwendeten Methoden zur Strukturbestimmung. Die adäquate Beschreibung der Prozesse in Simulationen ermöglicht durch Vergleich mit der Messung die Bestimmung der Atomanordnung an der Oberfläche.

Eine einfache Möglichkeit der Beschreibung des Wechselwirkungspotentials zwischen Projektil und Oberfläche ist die Verwendung von interatomaren Paarpotentialen. Das Wechselwirkungspotential $V(x, y, z)$ wird durch Summation über alle Oberflächenatome berechnet

$$V(x, y, z) = \sum_j V_j(r_j), \quad (3.1)$$

wobei r_j der Abstand zwischen Projektil und jeweiligem Atom der Oberfläche ist. Werden analytische Ausdrücke für die Paarpotentiale $V(r)$ verwendet, kann das Wechselwirkungspotential sehr schnell berechnet und innerhalb kürzester Zeit eine Vielzahl von Strukturmodellen getestet werden.

Das Potential zwischen zwei Atomen mit Kernladungszahlen Z_1 und Z_2 im Abstand r kann durch ein geschirmtes Coulomb-Potential genähert werden²

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2}{r} f(r/a) \quad (3.2)$$

wobei $f(r/a)$ eine interatomare Abschirmfunktion mit der Abschirmlänge a ist [11, 47–51]. Die Abschirmfunktion wird durch eine Summe von Exponentialfunktionen beschrieben

$$f(r/a) = \sum_i a_i \exp(-b_i r/a) \quad (3.3)$$

mit den Parametern a_i, b_i , wobei $\sum a_i = 1$ den Grenzfall des ungeschirmten Coulombpotentials für $r \rightarrow 0$ sicherstellt. Basierend auf dem Thomas-Fermi-Modell leitete Molière [49] folgende Parameter ab

$$\begin{aligned} a_i &= 0,35; 0,55; 0,1 \\ b_i &= 0,3; 1,2; 6 \\ a_F &= 0,8854(\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2})^{-2/3} \end{aligned}$$

wobei a_F die Abschirmlänge nach Firsov [52] ist. Zur Beschreibung der Wechselwirkung mit Oberflächen wurde das Molière-Potential von O'Connor und Biersack [51] durch Vergleich mit experimentell gewonnenen Paarpotentialen modifiziert (OCB-Potential)

$$a_{\text{OCB}} = [0,45(\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2}) + 0,54]a_F$$

² Für die Formeln dieses Abschnitts werden atomare Einheiten verwendet.

Ein weiterer Ansatz stammt von Ziegler *et al.* [50] durch Anpassung an Hartree-Fock-Rechnungen für eine Vielzahl von Z_1 - Z_2 -Kombinationen (ZBL-Potential)

$$\begin{aligned} a_i &= 0,1818; 0,5099; 0,2802; 0,02817 \\ b_i &= 3,2; 0,9423; 0,4028; 0,2016 \\ a &= 0,8854/(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23}) \end{aligned}$$

Für die streifende Streuung von 10 – 100 keV Atomen ($V \approx 10$ eV) wurde gezeigt, dass das OCB-Potential geeignet ist, die Experimente der Regenbogenstreuung zu beschreiben [40, 53–57]. Für die hier angewendeten Messmethoden der Ionenstrahltriangulation sowie Regenbogentriangulation im Potentialbereich $V = 1 - 10$ eV ist die Kenntnis vom genauen Wechselwirkungspotential nicht notwendig, da es auf die relative Änderung der Wechselwirkung für verschiedene Streurichtungen ankommt. Es wurde ausschließlich das OCB-Potential verwendet, wobei in der Regel die Abschirmlänge auf etwa 80% reduziert wurde, um eine globale Übereinstimmung von Simulation und Messung zu erzielen.

Für niedrigere Energien müssen die spezifische Schalenstruktur, die Pauli- und Austausch-Wechselwirkung sowie ggf. Polarisierungseffekte berücksichtigt werden [11]. Die Berechnung von individuellen Hartree-Fock-Potentialen ermöglichte die Beschreibung von Streuprozessen mit Wechselwirkungsenergien im Bereich der Methode der Beugung schneller Atome ($V \approx 1$ eV) für die Ionenkristalle LiF und KCl sowie Adsorbate auf Fe(110) [40, 58–61]. Die langreichweitigen anziehenden Beiträge zum interatomaren Paarpotential führen jedoch bei deren Superposition für ein Projektil-Oberfläche-Potential zu einer zu starken Anziehung und müssen manuell korrigiert werden [40, 58].

Liegt eine metallische oder kovalente Bindung vor, bricht die Beschreibung durch Superposition ungestörter Paarpotentiale zusammen und es sind nur noch qualitative Aussagen zur Breite von Oberflächenkanälen möglich. Der Einfluss der nicht mehr als kugelsymmetrisch um die Atomkerne beschreibbaren Elektronenverteilung oder das Vorliegen eines freien Elektronengases bei Metallen muss insbesondere bei Energien $V \leq 1$ eV berücksichtigt werden. Für thermische Energien haben Esbjerg und Nørskov gezeigt [62, 63], dass das Wechselwirkungspotential zwischen einem Edelgasatom und einer Metalloberfläche näherungsweise linear von der ungestörten Dichte der Valenzelektronen n_0 abhängt

$$V(x, y, z) = \beta n_0(x, y, z). \quad (3.4)$$

Es zeigte sich, dass die Proportionalitätskonstante β nicht nur von der jeweiligen Edelgassorte abhängt, sondern bei vielen Systemen auch an das Metall und die betrachtete kristallografische Oberfläche angepasst werden muss [64–66]. In Abschnitt 4.5.2 wird gezeigt werden, dass dieses Modell mit angepasstem β auch für die Beschreibung der streifenden Streuung an einer SiO₂-Oberfläche relativ gut geeignet ist [32].

Für eine korrekte Beschreibung des Wechselwirkungspotentials inklusive der Po-

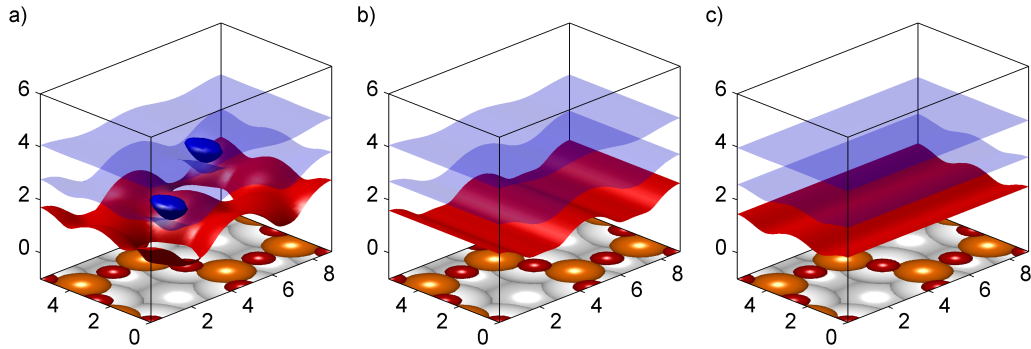


Abbildung 3.1: a) Äquipotentialflächen $V(x,y,z) = 1 \text{ eV}$ (rot), $-0,02 \text{ eV}$ (blau) und $-0,005 \text{ eV}$ (transparent blau) des DFT-Wechselwirkungspotentials zwischen einem He-Atom und der $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ -Oberfläche („2D-network“-Modell). Das Potential liegt für z -Positionen zwischen $0,5$ und 6 \AA vor. Die Atome der Einheitszelle sind durch rote (Sauerstoff), orangene (Silizium) und hellgraue (Molybdän) Kugeln illustriert. Die höchstgelegenen O-Atome befinden sich bei $z = 0 \text{ \AA}$. b) und c) Potential bei Mittelung entlang $[\bar{1}\bar{1}1]$ bzw. $[\bar{1}10]$.

larisation des Projektils vor der Oberfläche sowie Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind DFT-Rechnungen³ notwendig [32, 40, 67]. Dabei werden für viele 100 diskrete Positionen des Projektilatoms vor der Oberfläche die freie Energie des Systems berechnet und anschließend als Referenzwert die Summe der Energien der Oberfläche und des isolierten Projektils abgezogen. Zwischenwerte werden während der Trajektorien simulation stückweise durch kubische Polynome interpoliert. In Abbildung 3.1a sind die Äquipotentialflächen für drei verschiedene Energien des dreidimensionalen DFT-Wechselwirkungspotentials zwischen einem He-Atom und einer $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ -Oberfläche dargestellt⁴. Da das Potential nur für z -Werte zwischen $0,5$ und 6 \AA berechnet wurde, ist die Äquipotentialfläche für $V(x,y,z) = 1 \text{ eV}$ (rot) an einigen Stellen unterbrochen. Auch ohne Berücksichtigung von Van-der-Waals-Wechselwirkungen bei diesem System kommt es zu negativen, also anziehenden, Bereichen vor der Oberfläche. Diese sind für $V = -0,005 \text{ eV}$ durch eine transparente blaue und für $V = -0,02 \text{ eV}$ durch eine blaue Fläche illustriert.

3.1.2 Streugeometrie

In Abbildung 3.2 ist die Geometrie bei der streifenden Streuung skizziert. Die Atome treffen unter einem flachen Einfallswinkel $\Phi_{\text{in}} = 0,2 - 2,5^\circ$ auf die Oberfläche. Die Bewegung der Projektile kann in eine Komponente parallel und eine

³ Details zum verwendeten Programmpaket, den Funktionalen, Näherungen und Dispersionskorrekturen finden sich in den folgenden Referenzen.

⁴ Die Berechnung des Potentials erfolgte durch Dr. M. Sierka und R. Włodarczyk in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Sauer des Instituts für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin.

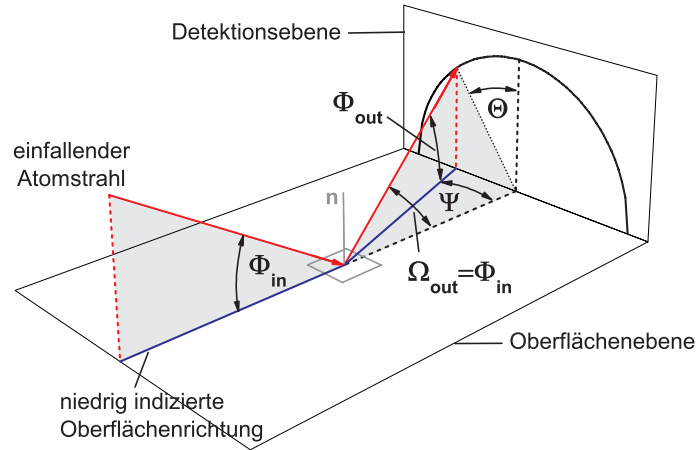


Abbildung 3.2: Geometrie bei der streifenden Streuung (nach [40]).

senkrecht zur Oberfläche zerlegt werden. Senkrecht zur Oberfläche ergibt sich eine Bewegung mit einer kinetischen Energie von

$$E_{\perp} = E \sin^2 \Phi_{\text{in}} \quad (3.5)$$

mit E der kinetischen Gesamtenergie des Projektils. E_{\perp} wird im Folgenden Senkrechtenergie genannt und ist für die Annäherung an die Atome der Oberfläche mit dem Wechselwirkungspotential V relevant. Für $\Phi_{\text{in}} \approx 1^\circ$ und Projektilenergien von einigen keV beträgt die Senkrechtenergie nur wenige eV. Die schnelle Bewegung parallel zur Oberfläche mit der Energie $E_{\parallel} = E \cos^2 \Phi_{\text{in}} \approx E$ kann als entkoppelt von der langsamen Senkrechtbewegung betrachtet werden und bleibt während der Streuung ohne Anregung von Prozessen mit Energieverlust unverändert. Bei der Streuung kann die Bewegung senkrecht zur Oberfläche eine Komponente senkrecht zur Einfallsebene bekommen, wenn das Projektil von den Atomketten der Oberfläche seitlich abgelenkt wird. Liegt ein elastischer Streuprozess vor, bleibt der Winkel der auslaufenden Trajektorie zur Achse der Atomkette Ω_{out} erhalten: $\Omega_{\text{out}} = \Phi_{\text{in}}$. Dadurch treffen die elastisch gestreuten Projektile in einem Halbkreis mit Radius Φ_{in} auf die Detektorebene. Bei seitlicher Ablenkung der Teilchen ergeben sich hier der Ablenkswinkel Θ und in der Oberflächenebene der azimutale Austrittswinkel Ψ . Die Winkel Ψ und der polare Austrittswinkel Φ_{out} werden durch das ortsauflösende Microchannelplate im festen Abstand zur Probe gemessen. Der Ablenkswinkel lässt sich durch $\tan \Theta = \Psi / \Phi_{\text{out}}$ berechnen. Für die elastische Streuung eines Teilchens können der azimutale Austrittswinkel Ψ und der Ablenkswinkel Θ mit

$$\sin \Theta = \frac{\tan \Psi}{\tan \Phi_{\text{in}}} \approx \frac{\sin \Psi}{\sin \Phi_{\text{in}}} \quad (3.6)$$

ineinander umgerechnet werden.

3.1.3 Oberflächengitterführung

Die in der Oberflächenphysik häufig untersuchten Einkristalle zeichnen sich durch eine geordnete und symmetrische Anordnung der Atome – idealerweise über die gesamte Probe – aus. Die Kristallstruktur lässt sich durch die Angabe eines Kristallgitters und einer Basis vollständig beschreiben. Durch drei Basisvektoren wird ein Parallelepiped – die Einheitszelle – aufgespannt, dessen Translation für alle ganzzahligen Linearkombinationen der Basisvektoren das Kristallgitter bilden. Gitterpunkte befinden sich an den Eckpunkten einer primitiven Einheitszelle sowie gegebenenfalls bei zentrierten Einheitszellen an den Mittelpunkten der Seitenflächen oder in der Raummitte⁵. Die Basis besteht aus einem oder mehreren Atomen oder Ionen. Sie wird jedem Gitterpunkt des Kristallgitters zugeordnet.

Die Richtungen innerhalb eines Kristallgitters werden durch Vielfache der Basisvektoren mit den Indizes $[hkl]$ angegeben. Symmetrisch äquivalente Richtungen werden mit $\langle hkl \rangle$ bezeichnet. Die Ebenen eines Gitters sind durch die Millerschen Indizes (hkl) definiert, wobei eine Ebene durch die Basisvektoren mit den jeweiligen Kehrwerten der Indizes als Vielfache aufgespannt wird. Für orthogonale Basisvektoren entspricht der Normalenvektor der Gitterebene (hkl) der Gitterrichtung $[hkl]$. Symmetrisch äquivalente Ebenen werden mit $\{hkl\}$ angegeben.

Niedrigindizierte Kristallebenen zeichnen sich durch eine hohe Dichte an Gitterpunkten oder Atomen innerhalb einer Ebene aus. Der Abstand zu benachbarten Ebenen ist entsprechend groß. Dringen Projektile unter flachem Winkel zwischen solchen Ebenen in den Kristall ein, so werden sie durch das hohe Wechselwirkungspotential der benachbarten Ebenen auf eine oszillierende Bahn gezwungen und können sehr große Reichweiten erzielen. Dies wird als „planare Gitterführung“ (channeling) bezeichnet. Das gleiche Prinzip gilt für niedrigindizierte Richtungen mit Ketten hoher Atomdichte. Dann ist von „axialer Gitterführung“ die Rede [11, 39, 40, 47, 48].

Die streifende Streuung am planaren Potential einer Kristalloberfläche ist ein Spezialfall der planaren Gitterführung, da hier eine zweite begrenzende Ebene fehlt. Dieser Fall der Gitterführung ist gegeben, wenn der azimutale Einfallswinkel Γ bezüglich den niedrigindizierten Oberflächenrichtungen groß ist. Die exakte Angabe der hochindizierten Richtung ist irrelevant und die Streuung erfolgt in „random“-Richtung. Dann ist der einlaufende und der auslaufende Teil der Trajektorie symmetrisch mit $\Phi_{\text{in}} = \Phi_{\text{out}}$ und $\Theta = \Psi = 0$ und man spricht von „spekularer“ Reflexion. Bei Streuung entlang einer niedrigindizierten Oberflächenrichtung werden die Projektile an einer oder zwischen zwei dichtgepackten Atomketten geführt. Je nach azimutaler Streurichtung kommt es so zu planarer oder axialer Oberflächengitterführung. Die dabei verschiedene Ablenkung der Projektile oder die damit verbundene Emission von Elektronen sind die wesentlichen Effekte der

⁵ Für dreidimensionale Gitter ergeben sich 14 sogenannte Bravais-Gitter, wobei bei Einelementsystemen am häufigsten das primitiv kubische (sc), das flächenzentriert kubische (fcc), das raumzentriert kubische (bcc) und das hexagonale Gitter in der Form der dichtesten Kugelpackung (hcp) vorkommen.

verwendeten Triangulationsmethoden zur Strukturbestimmung.

Bei der Gitterführung erfolgt die Wechselwirkung der Projektile mit einer Vielzahl an Atomen der Ebene (bzw. Kette). Die Ablenkung erfolgt durch Kleinstwinkelstöße und der Energieübertrag durch binäre Stöße mit einzelnen Gitteratomen ist vernachlässigbar gering. Aus diesem Grund kann das dreidimensionale Wechselwirkungspotential entlang der Streurichtung gemittelt werden und es ergibt sich ein planares, nur vom Abstand z zur Ebene bzw. axiales, nur vom Abstand ρ zur Atomkette abhängiges Kontinuumpotential. Da die schnelle Parallelbewegung bei einem gemittelten Potential konstant bleibt, braucht sie bei der Simulation der Trajektorien nicht berücksichtigt werden. Der dreidimensionale Streuprozess kann dann zweidimensional bei axialer und eindimensional bei planarer Gitterführung beschrieben werden. Der Rechenaufwand der Simulation verringert sich dadurch erheblich. Die Auswirkungen thermisch ausgelenkter Gitteratome werden dabei jedoch vernachlässigt, sodass die Teilchen immer exakt auf einem Halbkreis mit dem Radius des Einfallswinkels detektiert würden. Die Änderung des Ablenkswinkels Θ durch Gitterschwingungen ist gering [68, 69].

Werden geschirmte Coulombpotentiale nach (3.2) und (3.3) für die Superposition von Paarpotentialen verwendet, so ergibt sich bei planarer Gitterführung im Abstand z von der Ebene ein Kontinuumpotential⁶

$$V_{\text{planar}}(z) = 2\pi n_s Z_1 Z_2 a \sum_i \frac{a_i}{b_i} \exp(-b_i z/a). \quad (3.7)$$

Dabei ist n_s die Flächendichte der Atome in der Ebene bzw. an der Oberfläche. Für die Streuung entlang niedrigindizierter Richtungen kann das axiale Potential einer Atomkette im Abstand ρ durch

$$V_{\text{axial}}(\rho) = \frac{2Z_1 Z_2}{D} \sum_i a_i K_0(b_i \rho/a) \quad (3.8)$$

angegeben werden [11, 47]. D ist der Abstand der Atome innerhalb einer Kette und K_0 die modifizierte Bessel-Funktion. Für die Simulation der Streuung entlang niedrigindizierter Oberflächenkanäle wird das axiale Kettenpotential aller benachbarten Ketten gegebenenfalls mit unterschiedlichen Atomsorten aufaddiert.

Das für diskrete Punkte vorliegende dreidimensionale DFT-Potential könnte ebenfalls für eine bestimmte Streurichtung gemittelt werden und dann die Simulation der Trajektorien in einem zweidimensionalen Potential erfolgen. Es hat sich gezeigt, dass genauere Ergebnisse erzielt werden, wenn die Mittelung bei jedem Iterationsschritt erfolgt. Dies liegt daran, dass die Mittelung nicht nur über die vorhandenen Punkte mit berechnetem DFT-Potential erfolgt, sondern über eine größere Anzahl interpolierter Punkte. Die eigentliche Trajektorien-simulation geschieht wie bei der Superposition von Kettenpotentialen zweidimensional. In Abbildung 3.1b und c sind Äquipotentialflächen des DFT-Potentials

⁶ Die Formeln sind in atomaren Einheiten angegeben.

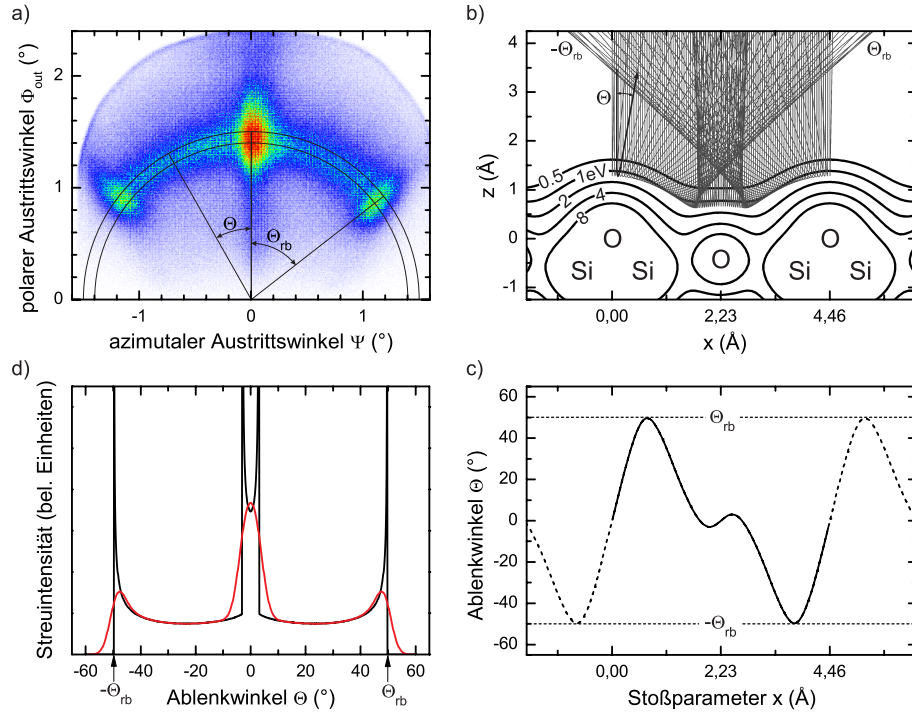


Abbildung 3.3: Experimentelle Streuverteilung (a), simulierte Trajektorien (b), Ablenkfunktion (c) und Streuintensität als Funktion des Ablenkwinkels (d) bei der klassischen Regenbogenstreuung am Beispiel der Streuung von 2 keV He-Atomen an einer $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ Oberfläche in $[\bar{1}\bar{1}1]$ -Richtung.

von $\text{He} \rightarrow \text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ für die Mittelung entlang zweier Oberflächenrichtungen dargestellt.

3.1.4 Klassischer Regenbogen

Die Streuung an einer Atomkette bei streifendem Einfall entlang einer niedrigindizierten Oberflächenrichtung führt zu einer seitlichen Ablenkung der Projektile. Durch den Einfluss der benachbarten Atomkette kommt es zu einem maximalen Ablenkungswinkel Θ . Das Extremum der Ablenkfunktion resultiert in einer erhöhten Intensität gestreuter Teilchen an diesem Wert. Dies steht in direkter Analogie zum atmosphärischen Regenbogen, der ebenfalls die Intensitätsüberhöhung bei Erreichen eines größtmöglichen Winkels der im Wassertropfen gestreuten Lichtstrahlen darstellt. Aus diesem Grund wird der maximale Ablenkungswinkel bei der streifenden Streuung als Regenbogenwinkel Θ_{rb} bezeichnet [70].

In Abbildung 3.3a ist eine zweidimensionale Intensitätsverteilung von $E = 2 \text{ keV}$ He-Atomen nach der Streuung an einer 1 ML SiO_2 -Schicht auf einer $\text{Mo}(112)$ -Oberfläche gezeigt. Rote Bereiche bedeuten hohe und weiße oder blaue Bereiche niedrige Intensität. Man erkennt eine Verteilung gestreuter Teilchen im Wesentlichen auf dem Halbkreis mit dem Radius des Einfallswinkels von $\Phi_{\text{in}} = 1.45^{\circ}$.

Symmetrisch auf beiden Seiten ist die Intensitätsüberhöhung am Regenbogenwinkel Θ_{rb} sichtbar. In der Mitte, im Bereich der spekularen Reflexion, tritt ebenfalls eine hohe Intensität auf. Die Ursache wird im Folgenden erläutert.

In Abbildung 3.3b sind Äquipotentiallinien des gemittelten OCB-Potentials für ein in Kapitel 4 diskutiertes Modell der $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ -Schicht dargestellt. Die atomaren Ketten sind durch die entsprechenden Elementbezeichnungen gekennzeichnet. Die Trajektoriensimulation erfolgte durch ein in MATLAB (The MathWorks Inc.) geschriebenes Programm durch numerische Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichung. Die Projektile treffen senkrecht auf die Oberfläche und werden im Potential mit einem Austrittswinkel Θ zurückgestreut. Für den Regenbogenwinkel Θ_{rb} ist eine größere Dichte der Trajektorien erkennbar. Für kleine Ablenkwinkel kommt es durch die Streuung am flachen Teil des Wechselwirkungspotentials zu einem weiteren, inneren Regenbogen. Die Ablenkfunktion $\Theta(y)$ mit dem Stoßparameter y (Abbildung 3.3c) weist dementsprechend neben den Extrema bei $\Theta_{rb} \approx \pm 50^\circ$ Extremalwerte bei $\Theta \approx 0^\circ$ auf. Mit zunehmender Senkrechterenergie steigt in der Regel die Korrugation des Potentials – also der vertikale Abstand zwischen niedrigstem und höchstem Punkt einer Äquipotentiallinie – und die Regenbogenwinkel vergrößern sich. Die klassische Streuintensität ergibt sich aus dem differentiellen Wirkungsquerschnitt $\sigma(\Theta) = |d\Theta/dy|^{-1}$ und ist in Abbildung 3.3d mit einer schwarzen Kurve dargestellt. σ weist bei Extremalwerten des Ablenk winkels Singularitäten auf, die erst quantenmechanisch korrekt beschrieben werden. Darauf wird in Abschnitt 3.2.3.1 und in [40] näher eingegangen. Für die Simulation klassischer Streuverteilungen ist es ausreichend, die Singularität durch Faltung mit einer Gaußkurve zu umgehen (rote Kurve). Dies trägt ebenfalls der Winkelverbreiterung durch thermische Gitterschwingungen Rechnung. Die simulierte Streuverteilung kann mit der Projektion der gemessenen Intensität in einem schmalen Band um den Halbkreis der elastischen Streuung verglichen werden. Dadurch wird die Überprüfung verschiedener Strukturmodelle ermöglicht (siehe Abschnitt 4.4 und [23, 33, 34]).

3.2 Beugung schneller Atome

Bei der streifenden Streuung schneller Atome können auch bei Projektilenergien von wenigen keV quantenmechanische Beugungseffekte auftreten. Diese Beobachtung durch A. Schüller in dieser Arbeitsgruppe [17] und unabhängig davon in der Arbeitsgruppe von P. Roncin in Orsay [18] war überraschend, da die De-Broglie-Wellenlänge der Teilchen mit etwa 0.005 \AA fast drei Größenordnungen kleiner als die Gitterabstände der Oberfläche ist.

Die Methode der Beugung schneller Atome (Fast Atom Diffraction - FAD⁷) wurde zuerst an den Isolatoroberflächen $\text{LiF}(001)$ und $\text{NaCl}(001)$ [17, 18, 57, 71, 72] beobachtet. Später wurde sie auch an weiteren Isolatoren $\text{KCl}(001)$ und $\text{MgO}(001)$

⁷ Bezeichnung der Arbeitsgruppe von P. Roncin, Orsay: Grazing Incidence Fast Atom Diffraction (GIFAD)

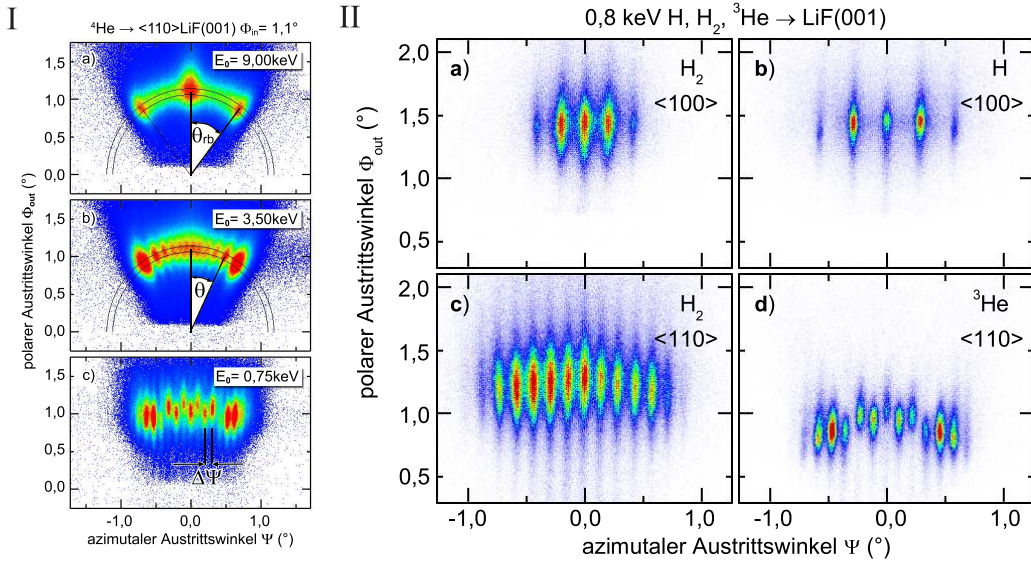


Abbildung 3.4: **I** Übergang von klassischer zu quantenmechanischer Streuung durch Verringerung der Projektilenergie bei Streuung von He-Atomen an einer LiF(001)-Oberfläche entlang $\langle 110 \rangle$. **II** Beugungsmuster für Streuung verschiedener Projektile an LiF(001). Aus [40].

[59, 60, 67], Halbleiteroberflächen ZnSe(001) [73], Metalloberflächen Ag(110) und Ni(110) [74–77] sowie an Sauerstoff- und Schwefeladsorbaten O/Ni(110), O/Fe(110) und S/Fe(110) [58, 78, 79] demonstriert. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wird die Anwendbarkeit der Methode auf ultradünne oxidische Schichten SiO₂/Mo(112), Fe_xO_y/Cu(001) und TiO₂/Mo(112) [32–34] sowie auf adsorbierte organische Moleküle Alanin/Cu(110) gezeigt. Weiterhin wurde die Beugung schneller Atome an den Metalloberflächen Mo(112), Cu(001) und Cu(110) sowie an Überstrukturen durch adsorbierten Sauerstoff demonstriert [35].

Im folgenden Abschnitt werden zunächst allgemeine Beobachtungen bei der Beugung schneller Atome zusammengefasst. Die ausführliche theoretische Beschreibung der einzelnen Beugungsphänomene erfolgt anschließend.

3.2.1 Beobachtungen

Wird die Projektilenergie reduziert, treten neben der Intensitätsüberhöhung des klassischen Regenbogens weitere Intensitätsmaxima in Abhängigkeit des Ablenkungswinkels Θ auf (Abbildung 3.4 Ib). In Analogie zum atmosphärischen Regenbogen werden sie überzählige Regenbögen (supernumerary rainbows) genannt. Die anschauliche Ursache ist die Interferenz für zwei mögliche Wege des Lichts bzw. der Teilchen unterhalb des Regenbogenwinkels Θ_{rb} (Details in [40] und Abschnitt 3.2.3).

Bei weiterer Reduktion der Projektilenergie werden senkrechte Streifen mit gleichen azimuthalen Abständen $\Delta\Psi$ beobachtet (Abbildung 3.4 Ic). Die Ursache da-

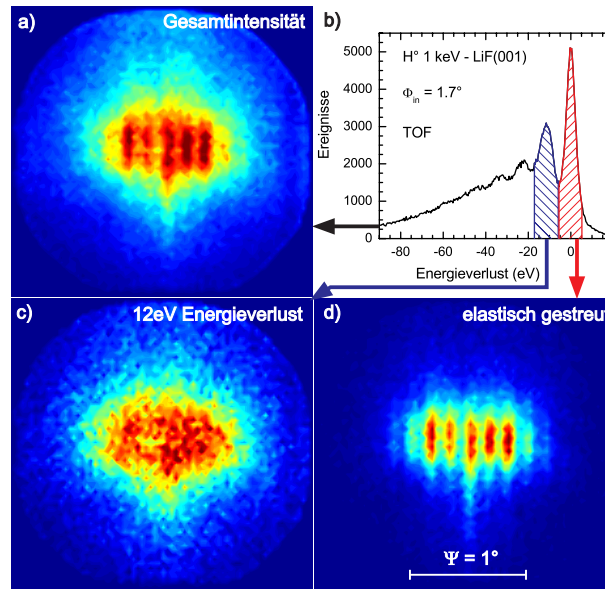


Abbildung 3.5: Intensitätsverteilungen bei der Streuung von H-Atomen an LiF(001) für verschiedene Bereiche des Energieverlustspektrums (Messung von J. Lienemann).

für liegt in der periodischen Anordnung atomarer Ketten parallel zur Achse des gestreuten Atomstrahls. Der Abstand der Beugungsreflexe ist abhängig von der Projektilenergie und -masse sowie dem Abstand äquivalenter Ketten an der Oberfläche. Dies wird in Abbildung 3.4 II für die Streuung von H, H₂ und ³He bei gleicher Projektilenergie $E = 0,8 \text{ keV}$ an der LiF(001)-Oberfläche entlang zweier azimuthaler Oberflächenrichtungen mit unterschiedlichen Kanalbreiten deutlich.

Die Intensitätsmodulation der Beugungslinien in den Streuverteilungen der Abbildung 3.4 für die Streuung mit Wasserstoff- und Heliumatomen ist durch die Intensität der überzähligen Regenbögen bestimmt. Bei der Streuung von Wasserstoffmolekülen ist sie teilweise nur schwach oder gar nicht ausgeprägt und tritt bei einigen Oberflächen nur entlang bestimmter Oberflächenrichtungen auf. Während der azimuthale Abstand der Beugungslinien Aufschluss über die Symmetriebreiten an der Oberfläche gibt, können aus deren Intensitätsmodulation die Korrugation des Wechselwirkungspotentials und damit Atompositionen innerhalb der Einheitszelle bestimmt werden [19, 32, 40, 58, 67, 74, 78].

Die Beugung schneller Atome scheint prinzipiell an allen atomar glatten, geordneten Oberflächen zu funktionieren. Es gibt jedoch deutliche Unterschiede bis zu welchen Projektilenergien Beugungseffekte beobachtet werden. Bei der Streuung von Heliumatomen an Isolatoren und oxidischen Schichten ist teilweise bis 10 keV Beugung sichtbar (siehe Abbildung 3.21), wohingegen dies für Metalle nur bis etwa 1 keV möglich ist [40, 75]. Die Ursache sind elektronische Anregungsprozesse, die bei Isolatoren durch die Existenz einer großen Bandlücke unterdrückt sind. Mit Wasserstoffatomen tritt Beugung im Gegensatz zur Streuung mit H-Molekülen

und He-Atomen nur bei Projektilenergien bis etwa 1 keV auf. In Abbildung 3.5b ist ein Energieverlustspektrum gezeigt, dass durch Flugzeitmessungen (TOF) mit ko-incidenter Aufnahme der Streuverteilung bei der Streuung von Wasserstoffatomen an LiF(001) aufgenommen wurde [20, 21]. Diskrete Energieverluste entsprechen der Anregung eines Exzitons bzw. Emission eines Elektrons während des Streuprozesses. Werden für die zweidimensionale Intensitätsverteilung Ereignisse mit einem solchen Anregungsereignis selektiert, sind bereits keinerlei Beugungsstrukturen sichtbar. Lokale Emissionsereignisse erlauben prinzipiell die Bestimmung des Pfades des Projektils und führen somit zur Dekohärenz [19].

3.2.2 Position der Beugungslinien

Die Beugungslinien mit gleichem azimuthalen Abstand entstehen durch Streuung und Interferenz an der periodischen Anordnung äquivalenter Atomketten an der Oberfläche parallel zur Strahlrichtung. Die Beugungsreflexe liegen auf einem Kreisbogen mit einem Radius entsprechend des Einfallswinkels Φ_{in} des Atomstrahls. Die azimuthale Position der Beugungslinien ergibt sich aus der Bragg-Bedingung

$$d \sin \Psi = n \lambda_{\text{dB}} \quad n \in \mathbb{Z}. \quad (3.9)$$

Bei azimuthalen Streuwinkeln Ψ treten Beugungsreflexe durch konstruktive Interferenz auf, wenn die Wegdifferenz zweier Teilchen, die an benachbarten Ketten mit Abstand d gestreut wurden, ganzzahligen Vielfachen n der De-Broglie-Wellenlänge λ_{dB} entspricht. Nach dem Konzept der Materiewellen von de Broglie [80] wird einem Teilchen mit der Masse M , der Geschwindigkeit v (Impuls p) und kinetischen Energie E eine Wellenlänge

$$\lambda_{\text{dB}} = \frac{h}{p} = \frac{h}{Mv} = \frac{h}{\sqrt{2ME}} \quad (3.10)$$

zugeschrieben, wobei h das Plancksche Wirkumsquantum ist. Mit einer De-Broglie-Wellenlänge von $\lambda_{\text{dB}} = 0.0045 \text{ \AA}$ für 1 keV Heliumatome ergibt sich ein Beugungslinienabstand von $\Delta\Psi = 0.09^\circ$ für eine typische Einheitszellengröße von 3 \AA . Die Grundvoraussetzung für das Auflösen von Beugungsstrukturen ist also ein sehr gut kollimierter Atomstrahl sowie eine hohe Winkelauflösung des Detektorsystems.

Aus dem Beugungslinienabstand $\Delta\Psi$ kann der Symmetrieabstand $d = \lambda_{\text{dB}}/\Delta\Psi$ senkrecht zur Streurichtung ermittelt werden. Da sich benachbarte Beugungslinien häufig überlappen und dadurch eine Verschiebung des Maximums kleiner Beugungsordnungen auftritt, ist für die Auswertung der Position ein Fit der projizierten Streuverteilung notwendig. Dazu wird eine Überlagerung von Peakfunktion z.B. entsprechend der Gauß- oder Lorentz-Verteilung verwendet (siehe Abschnitt 3.2.4). Die Fehlerangabe der ermittelten Symmetrieabstände enthält neben der Standardabweichung der Werte mehrerer Messungen einen geschätzten systematischen Fehler von 1%. Dieser berücksichtigt Fehler bei der Bestimmung der Energie der Projektile, der Eichung und Winkelauflösung des Detektors (siehe

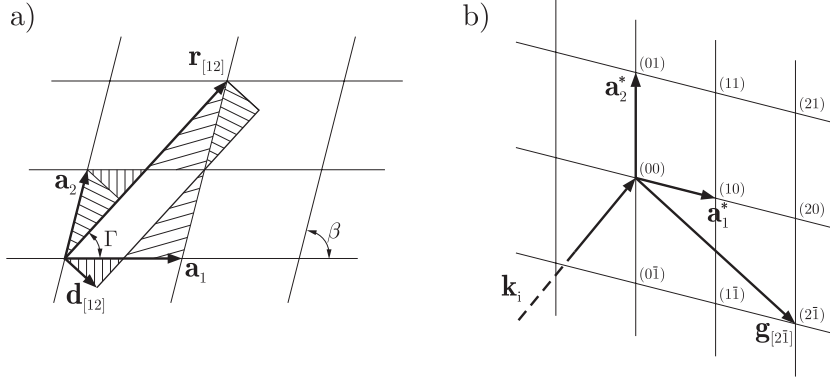


Abbildung 3.6: Illustration zur Bestimmung der Symmetriebreite $d_{[hk]}$ nach Gleichung (3.13) bei Streuung entlang der Oberflächenrichtung $\mathbf{r}_{[hk]}$ an einem zweidimensionalen Oberflächengitter (a) mit dem zugehörigen Gitter des reziproken Raumes (b).

Abschnitt 2.2.2) sowie des Abstandes des Detektors zur Probe.

Zur Bestimmung der Größe und Symmetrie der Einheitszelle müssen die Symmetrieabstände für mehrere verschiedene Oberflächenrichtungen bestimmt und mit theoretischen Werten verglichen werden. In Abbildung 3.6a) ist eine beliebige Einheitszelle beschrieben durch die Basisvektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 und dem eingeschlossenen Winkel β dargestellt. Für die Streuung entlang einer Oberflächenrichtung $\mathbf{r}_{[hk]} = h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2$ ergibt sich die Symmetriebreite $d_{[hk]}$ aus dem senkrechten Abstand zum nächsten äquivalenten Gitterpunkt. Da die Wahl der Einheitszelle beliebig erfolgen kann, solange der gesamte Inhalt der Einheitszelle wiedergegeben wird⁸, kann der Symmetrieabstand $d_{[hk]}$ durch die Fläche der Einheitszelle $A = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$ und die Länge des Gittervektors $|\mathbf{r}_{[hk]}|$ berechnet werden:

$$d_{[hk]} = \frac{A}{|\mathbf{r}_{[hk]}|} = \frac{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|}{|h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2|}. \quad (3.11)$$

Der Beugungslinienabstand bei FAD liefert immer die Symmetriebreite senkrecht zur Streurichtung. Aus diesem Grund werden in [74] auch die orthogonalen Oberflächenkristallrichtungen zur Bezeichnung der Messdaten verwendet. Diese Wahl ist für nicht-kubische Einheitszellen oder inkommensurable Überstrukturen ungünstig, da die Indizes der senkrechten Richtung dann sehr große Werte annehmen oder nicht durch ganze Zahlen angegeben werden können. Die Ausrichtung des Atomstrahls entlang niedrig indizierter Oberflächenrichtungen entspricht der Ausrichtung niedrig indizierter Richtungen im reziproken Raum senkrecht zur Streurichtung. Mit der Definition der reziproken Gittervektoren für ein zweidimensionales Oberflächengitter

⁸ Die Fortsetzung der Zelle erfolgt weiterhin durch Translation mit den Basisvektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 .

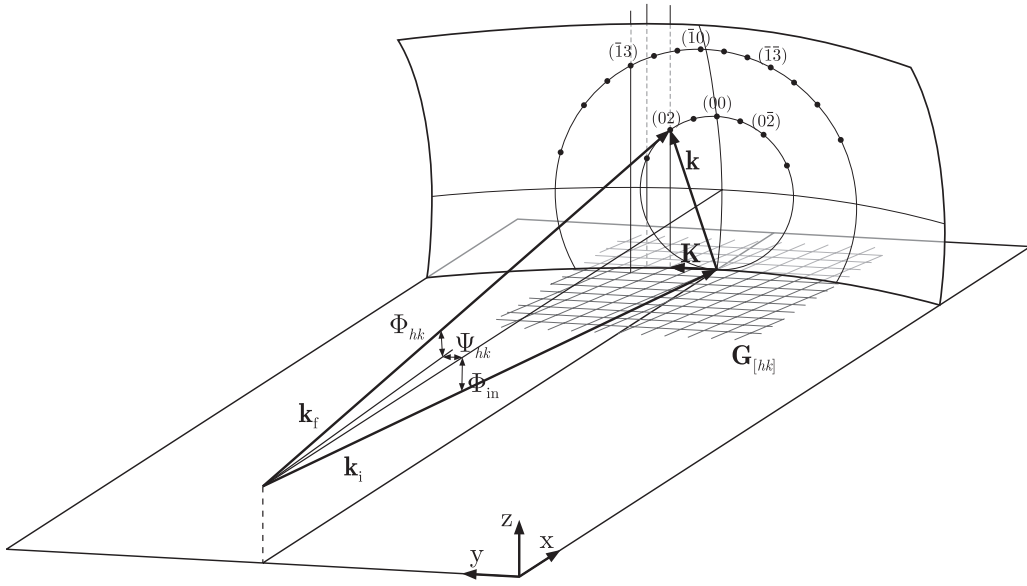


Abbildung 3.7: Ewaldkonstruktion für ein zweidimensionales Gitter und geringem Einfallswinkel Φ_{in} . Beugungsreflexe treten auf, wenn die Stäbe des reziproken Gitters senkrecht zur Oberfläche bei den Positionen $\mathbf{G}_{[hk]} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^*$ (exemplarisch für (02), (03) und $(\bar{1}3)$) die Ewaldkugel mit Radius $|\mathbf{k}_f| = |\mathbf{k}_i|$ schneiden.

$$\mathbf{a}_1^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{n}}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} \quad \mathbf{a}_2^* = 2\pi \frac{\mathbf{n} \times \mathbf{a}_1}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|}, \quad (3.12)$$

wobei \mathbf{n} der Einheitsvektor der Oberflächennormale ist, ergibt sich für den Symmetrieabstand

$$d_{[hk]} = \frac{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|}{|h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2|} = \frac{2\pi}{|\mathbf{g}_{[k\bar{h}]}|}. \quad (3.13)$$

Der reziproke Gittervektor $\mathbf{g}_{[k\bar{h}]} = k\mathbf{a}_1^* - h\mathbf{a}_2^*$ liegt in der Oberflächenebene und senkrecht zur Streurichtung $\mathbf{r}_{[hk]}$ (Abbildung 3.6b).

Gleichung (3.13) verdeutlicht die Äquivalenz der Bragg-Bedingung mit der Laue-Bedingung bei der Beschreibung von Beugungserscheinungen

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i = \mathbf{g}. \quad (3.14)$$

Beugungsreflexe treten auf, wenn der Streuvektor \mathbf{k} einem reziproken Gittervektor \mathbf{g} entspricht und dabei die Bedingung der elastischen Streuung $|\mathbf{k}_f| = |\mathbf{k}_i|$ erfüllt ist. Die allgemeine Veranschaulichung erfolgt durch die Ewald-Konstruktion (Abbildung 3.7). Da für ein ideales zweidimensionales Gitter die reziproken Gitterpunkte durch Stangen senkrecht der Oberfläche repräsentiert sind, reduziert sich die Laue-Bedingung auf die Komponenten des Streuvektors $\mathbf{k} = (\mathbf{K}, k_z)$ und

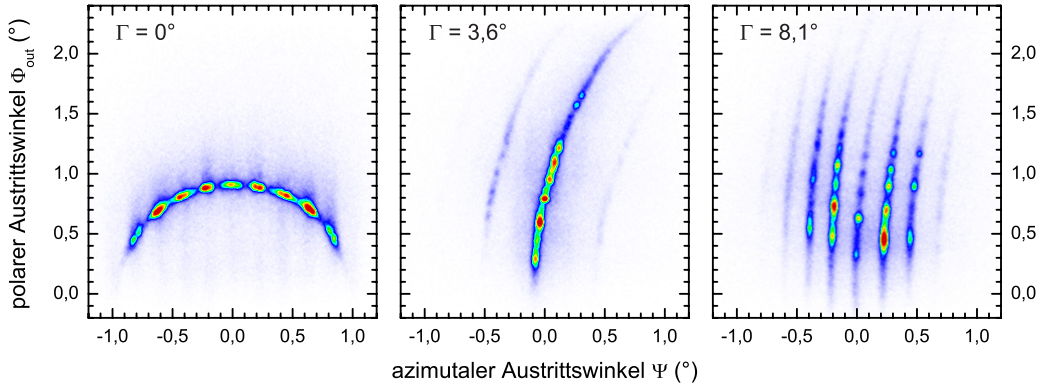


Abbildung 3.8: Beugungsbilder bei Streuung von 0,3 keV H-Atomen an einer rekonstruierten Saphir(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche für verschiedene azimutale Verdrehungen Γ des Targets bezüglich der $[\bar{1}100]$ -Richtung (Messung von Dr. M. Busch).

des reziproken Gittervektors $\mathbf{g} = (\mathbf{G}, g_z)$ in der Oberflächenebene

$$\mathbf{K} = \mathbf{G}. \quad (3.15)$$

Aufgrund der bezüglich der Atomstreuung mit thermischen Energien (TEAS) geänderten Streugeometrie und des bezüglich RHEED geänderten Wechselwirkungsmechanismus wurde die Beschreibung der Position der Beugungsreflexe mittels Ewald-Konstruktion bei FAD angepasst. Da bei streifendem Einfall der Atome das Wechselwirkungspotential entlang der Atomketten gemittelt werden kann, können nur reziproke Gittervektoren senkrecht zur Streurichtung ausgetauscht werden [74, 81, 82] und es ergibt sich eine modifizierte Laue-Bedingung $\mathbf{K} = \mathbf{G}_y$. Dies entspricht der quantenmechanischen Beschreibung in nur zwei Dimensionen und klassischer Streuung entlang der Projektilachse (Manson *et al.* [82]). Demnach ist eine Interferenzbedingung in \mathbf{G}_x -Richtung dann nicht mehr gegeben, sodass die Beugungsreflexe auf dem Laue-Kreis in z-Richtung eine große Ausdehnung wie bei der klassischen Streuung haben.

Dass prinzipiell auch höhere Laue-Ordnungen möglich sind und die Beugung bei FAD mit der Laue-Bedingung (3.15) beschrieben werden kann, zeigen Beugungsmessungen von Dr. M. Busch an einer Saphiroberfläche. In Abbildung 3.8 sind die Beugungsbilder bei Streuung von 0,3 keV H-Atomen an einer rekonstruierten $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ -Oberfläche für verschiedene azimutale Verdrehungen Γ des Targets bezüglich der $[\bar{1}100]$ -Richtung dargestellt. Bei $\Gamma = 0^\circ$ fällt bereits die sehr geringe Ausdehnung der Beugungsreflexe in polarer Richtung auf. Dies kann durch Interferenz in x-Richtung erklärt werden. Ab einer Verdrehung von etwa $\Gamma = 3^\circ$ treten ober- und unterhalb des sich durch die Verdrehung des Targets verschiebenden und vergrößernden Kreisbogens der nullten Laue-Ordnung (Streugeometrie siehe Abbildung 3.9) Bögen höherer Ordnung auf. Da sich der Abstand der Bögen mit größer werdendem Γ verringert, gelangt zunehmend Intensität in höhere Beugungsordnungen.

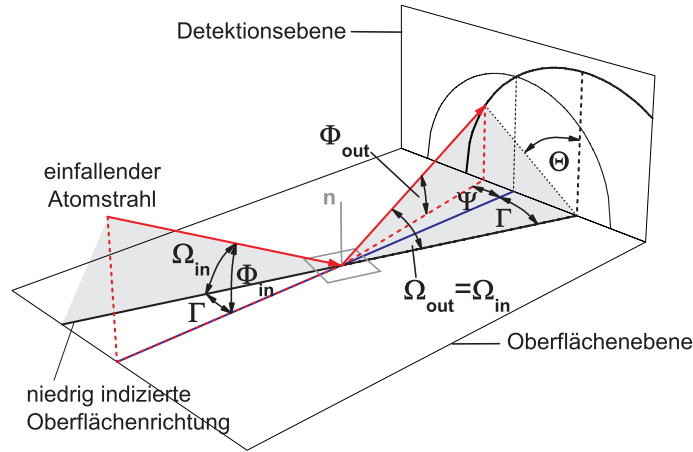


Abbildung 3.9: Steugeometrie bei azimuthaler Verdrehung um einen Winkel Γ relativ zu einer niedrigindizierten Richtung für $h = 0$ (vgl. den Normalfall $\Gamma = 0$ in Abbildung 3.2). Bei elastischer Streuung gelangt Intensität auf einen Kreisbogen mit Radius $\Omega_{\text{out}} = \Omega_{\text{in}} = (\Phi_{\text{in}}^2 + \Gamma^2)^{1/2}$. Die azimuthale Position Ψ der einzelnen Beugungslinien bleibt nahezu erhalten. Deren Intensität kann durch Simulation wie in Abschnitt 3.2.3.2 nur mit schrägem Einfall $\Theta_{\text{in}} = \arctan(\sin \Gamma / \sin \Phi_{\text{in}})$ beschrieben werden (Details siehe [61]).

Aus der Laue-Bedingung und für elastische Streuung können die polaren Φ_{hk} und azimuthalen Ψ_{hk} Winkel⁹, bei denen Beugungsreflexe auftreten, berechnet werden [83]

$$\begin{aligned} \sin \Psi_{hk} &= \left[-\frac{h}{a_1} (\sin \Gamma + \cos \Gamma \cot \beta) + \frac{k}{a_2} \frac{\cos \Gamma}{\sin \beta} \right] \lambda_{\text{dB}} \\ \cos \Phi_{hk} &= \left[\cos \Phi_{\text{in}} + \lambda_{\text{dB}} \frac{h}{a_1} (\cos \Gamma - \sin \Gamma \cot \beta) + \lambda_{\text{dB}} \frac{k}{a_2} \frac{\sin \Gamma}{\sin \beta} \right] \frac{1}{\cos \Psi_{hk}}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Mit den Gleichungen (3.16) können die Beugungsstrukturen in der Abbildung 3.8 vollständig beschrieben werden.

Für Streuung in Richtung des Gittervektors \mathbf{a}_1 ($\Gamma = 0$ und \mathbf{a}_2^* senkrecht zur Streurichtung) vereinfachen sich die Gleichungen zu

$$\begin{aligned} \sin \Psi_{hk} &= \left[-\frac{h}{a_1 \tan \beta} + \frac{k}{a_2 \sin \beta} \right] \lambda_{\text{dB}} \\ \cos \Phi_{hk} &= \left[\cos \Phi_{\text{in}} + \lambda_{\text{dB}} \frac{h}{a_1} \right] \frac{1}{\cos \Psi_{hk}}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Für $h = 0$ ergibt sich die Bragg-Bedingung (3.9) mit der projizierten Symmetriebreite $d = a_2 \sin \beta$. Für höhere Laue-Ordnungen h folgt ein Versatz der

⁹ Der Winkel Φ_{hk} beschreibt hier den in die Ebene des einfallenden Strahls projizierten Austrittswinkel. Für die bei FAD üblichen azimuthalen Streuwinkel $\Psi \approx 1^\circ$ ist die Abweichung vom sonst verwendeten Winkel Φ_{out} in der Ebene der auslaufenden Trajektorie vernachlässigbar.

Braggreflexe für nicht-orthogonale Einheitszellen von $\delta\Psi = -h/(a_1 \tan \beta)$ mit unverändertem Beugungslinienabstand (Abbildung 3.7). Mit der zweiten Gleichung lässt sich der Radius der Laue-Kreise berechnen: $\Phi_h = \arccos(\cos \Phi_{\text{in}} + h\lambda_{\text{dB}}/a_1)$. Bei üblichen FAD-Bedingungen (1 keV He-Atome, $\Phi_{\text{in}} = 1^\circ$, $a = 3 \text{ \AA}$) ergibt sich für die erste Laue-Ordnung ein Winkel von $3,3^\circ$. Für eine ideale Oberfläche ist die Aufstreuung abweichend vom Laue-Kreis mit $\Phi_{\text{out}} = \Phi_{\text{in}}$ nahezu Null. Mit thermischen Schwingungen der Oberflächenatome beträgt die Aufstreuung wenige Zehntel Grad [69], sodass keine Intensität in höhere Laue-Ordnungen gelangen kann. Die Periodizitätslänge entlang der Strahlachse muss sehr groß sein, damit sich der Abstand der Laue-Kreise reduziert. Außerdem muss innerhalb dieses Bereiches eine langwellige Modulation des Wechselwirkungspotentials existieren, damit eine genügend große polare Aufstreuung auftritt, um Intensität in Laue-Ordnungen $h \neq 0$ beobachten zu können. Die konstruktive und destruktive Interferenz für das Auftreten scharf definierter Laue-Kreise bedarf unterschiedlicher Wege und Streuwinkel Φ_{out} für verschiedene Stoßparameter innerhalb der Periodizitätslänge entlang der Streurichtung x . Bei üblichen Periodizitätslängen von wenigen \AA und Wechselwirkungslängen von etwa 50 \AA ist dies bei der streifenden Streuung in der Regel nicht gegeben.

Beide Bedingungen für das „Ausleuchten“ höherer Laue-Beugungsordnungen – ein kleiner Abstand der Lauekreise und eine große polare Aufstreuung – werden hier erst durch die azimutale Verdrehung Γ erfüllt. Dann vergrößert sich der Einfallswinkel bezüglich der axialen Ketten zu $\Omega_{\text{in}} = (\Phi_{\text{in}}^2 + \Gamma^2)^{1/2}$ (siehe Abbildung 3.9) und der Radius des Laue-Kreises der h -ten Ordnung kann mit

$$\Omega_h = \arccos \left(\cos \sqrt{\Phi_{\text{in}}^2 + \Gamma^2} + h\lambda_{\text{dB}}/a_1 \right) \quad (3.18)$$

angegeben werden. Dies erklärt die Reduktion des Abstandes der Laue-Kreise bei Verdrehung des Targets. Weiterhin führt der höhere relative Einfallswinkel zu einer größeren Korrugation des Potentials entlang der axialen Ketten, was eine größere Aufstreuung begünstigt. Der Einfluss benachbarter Ketten wirkt dem jedoch mit weiter zunehmendem Γ entgegen bis schließlich planare Oberflächen-gitterführung vorliegt.

Auch in der Richtung senkrecht zur Streuachse muss die Einheitszelle der rekonstruierten Saphiroberfläche sehr groß sein. Die Intensitätsmodulation in Abbildung 3.8a entsteht durch eine zusätzliche Periodizität innerhalb der Einheitszelle, wobei die tatsächlichen Bragg-Reflexe der gesamten Zelle nicht mehr aufgelöst werden können. Bei einer Verdrehung vergrößert sich der Abstand der Reflexe und für $\Gamma = 8.1^\circ$ kann eine Symmetriebreite der Einheitszelle von etwa 50 \AA ermittelt werden. Die vollständige Auswertung der Messdaten ist noch nicht abgeschlossen, aber die in [84, 85] beobachtete Überstruktureinheitszellengröße der rekonstruierten Saphiroberfläche von (12×4) kann bestätigt werden.

Die Beugungsphänomene bei FAD können wie bei anderen Beugungsmethoden an Oberflächen wie LEED, SXRD, TEAS oder RHEED mit der Ewald-

Konstruktion beschrieben werden. Der Unterschied zur thermischen Atomstreuung ist die geringe polare Aufstreuung des Strahls durch die Wechselwirkung mit vielen Oberflächenatomen in Form von Kleinwinkelstößen. Der polare Regenbogenwinkel Φ_{rb} ist deshalb nahezu Null¹⁰, sodass im Regelfall keine Intensität in höhere Beugungsordnungen $\Phi_{\text{rb}} \ll \Phi_{-1} - \Phi_0$ gelangen kann. Dennoch besteht auch in der Richtung der schnellen Parallelbewegung der Projektile eine Interferenzbedingung. Da die Laue-Kreise im Fall der Streuung an Al_2O_3 sehr scharf definiert und weit getrennt sind, ist von einer Kohärenzlänge in x-Richtung von einigen 100 Å auszugehen. Die daraus resultierende Ausdehnung der beobachteten Beugungsreflexe in z-Richtung ist also ebenfalls quantenmechanisch zu beschreiben. Eine Verbreiterung kann ähnlich zu RHEED oder LEED durch den Schnitt minimal verkippter Stäbe des reziproken Gitters mit der Ewaldkugel [6, 86, 87] erklärt werden. Die Ursache dafür sind Unebenheiten der Oberfläche oder thermisch ausgelenkte Gitteratome, die durch die Mittelung über einen längeren Bereich an der Oberfläche aber nur abgeschwächt zur Aufstreuung beitragen. Diese lokale Verkipfung des gemittelten Potentials hat die gleiche Auswirkung wie die Veränderung des Einfallswinkels der Probe (und damit von $\lambda_{\text{dB}\perp} = \lambda_{\text{dB}}/\sin \Phi_{\text{in}}$), sodass bei genügend großer polarer Aufstreuung eine Intensitätsmodulation jedes einzelnen Bragg-Reflexes in z-Richtung in einer einzigen Messung auftreten kann [82]. Dies erklärt die häufig beobachtete Verschiebung oder sogar Aufspaltung der Beugungslinien (siehe z.B. Abbildung 3.4 Ic und IId, Abbildung 7.10 oder [40, 88]).

3.2.3 Intensität der Beugungslinien

Beim Übergang zwischen klassischer Streuung und der Beugung schneller Atome tritt eine Intensitätsmodulation in Abhängigkeit des Ablenkungswinkels Θ auf (Abbildung 3.4 Ib). Sie bestimmt auch bei niedrigen Energien die Intensität der dann sichtbaren Bragg-Reflexe.

Beim atmosphärischen Regenbogen können unter bestimmten Bedingungen unterhalb des (primären) Regenbogens ein oder mehrere zusätzliche Regenbögen beobachtet werden. Diese so genannten „überzähligen Regenbögen“ („supernumerary rainbows“) entstehen durch Interferenz jeweils zweier Lichtstrahlen, die auf unterschiedlichen Wegen im Regentropfen zum gleichen Beobachtungswinkel führen. Die Winkel bei denen durch konstruktive Interferenz Intensitätsüberhöhungen auftreten hängen von der Wellenlänge des Lichtes und der Größe der Tropfen ab. Diese Erklärung geht auf Thomas Young im Jahr 1803 zurück [89, 90], der mit dem berühmten Doppelspaltexperiment zwei Jahre zuvor die Wellennatur des Lichtes demonstrieren konnte [91]. Die Interferenzeffekte der überzähligen Regenbögen werden auch bei binären Stößen zwischen Atomen und bei der Streuung von Atomen mit thermischen Energien am Potential von Oberflächen beobachtet. Die semiklassische Beschreibung der Intensitätsmodulation der Bragg-Reflexe bei der thermischen Heliumstreuung durch überzählige Regenbögen [92, 93] kann auch

¹⁰ Bezüglich des Winkels der spekularen Streuung $\Phi_{\text{out}} = \Phi_{\text{in}} = \Phi_0$.

für die Beschreibung der Beugung schneller Atome herangezogen werden [19, 40]. Eine vollständige quantenmechanische Behandlung des Streuprozesses schneller Atome vor Festkörperoberflächen kann mittels quantenmechanischen Wellenpaketrechnungen realisiert werden [88].

Bei der semiklassischen Beschreibung des Problems werden den Teilchen auf klassischen Trajektorien entlang des Weges s die Phase

$$\varphi = \int k \, ds = \int \frac{2\pi}{\lambda_{\text{dB}}} \, ds \quad (3.19)$$

einer Materiewelle mit der De-Broglie-Wellenlänge λ_{dB} (Wellenvektor $k = 2\pi/\lambda_{\text{dB}}$) zugeordnet. Jede Trajektorie j , die zum gleichen Ablenkwinkel Θ führt und klassisch zur Intensität entsprechend des differentiellen Wirkungsquerschnittes $\sigma_j(\Theta)$ beiträgt, liefert einen Anteil zur Streuamplitude A bzw. Streuintensität I gemäß

$$A(\Theta) = \sum_j \sqrt{\sigma_j(\Theta)} \exp(i(\varphi_j(\Theta) - \nu_j\pi/2)) \quad (3.20)$$

$$I(\Theta) = |A(\Theta)|^2.$$

Hierbei ist ν_j der sogenannte Maslov-Index, der die Anzahl der Kreuzungen mit einer benachbarten Trajektorie mit geringfügig anderem Stoßparameter angibt [40, 92]. Im konvexen Teil des Wechselwirkungspotentials (in den Abbildungen 3.10 und 3.13 Trajektorien vom Typ A) ist $\nu = 0$ und im konkaven Teil (Trajektorien Typ B) ist $\nu = 1$. Ein Phasensprung tritt allgemein bei Durchlaufen einer Welle eines Fokus auf (Gouy-Phasenverschiebung [94–96]). Die Form des Wechselwirkungspotentials beim axialen Channeling bei der streifenden Streuung entspricht einer eindimensional korrigierten Fläche und damit einem Strichfokus. Hierfür beträgt der Phasensprung $\pi/2$, wohingegen sich für einen Punktfokus bei einer zweidimensional gekrümmten Fläche π ergibt [19, 40, 92].

3.2.3.1 Streuung an einer sinusförmigen harten Wand

Der einfachste Ansatz der Beschreibung des projizierten Wechselwirkungspotentials ist durch die Näherung einer sinusförmigen harten Wand. Aufgrund des steilen, exponentiellen Anstiegs des Oberflächenpotentials bei einer relativ hohen Senkrechterenergie der Projektile bei FAD ist die harte Wand in vielen Fällen eine brauchbare Näherung. Die Sinusförmigkeit der Äquipotentiallinien ist ebenfalls im relevanten Energiebereich häufig gegeben.

Für eine sinusförmige harte Wand ist das Wechselwirkungspotential definiert durch

$$V(z) = \begin{cases} \infty & \text{für } z < \Delta z \cos(2\pi y/d)/2 \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.21)$$

Hierbei ist d die Periodizitätslänge und Δz die volle Korrugation¹¹, das heißt der

¹¹ Die Korrugation bezieht sich hier immer auf das gemittelte Wechselwirkungspotential. Die mittels HAS bestimmte Korrugation des dreidimensionalen Potentials weicht davon ab.

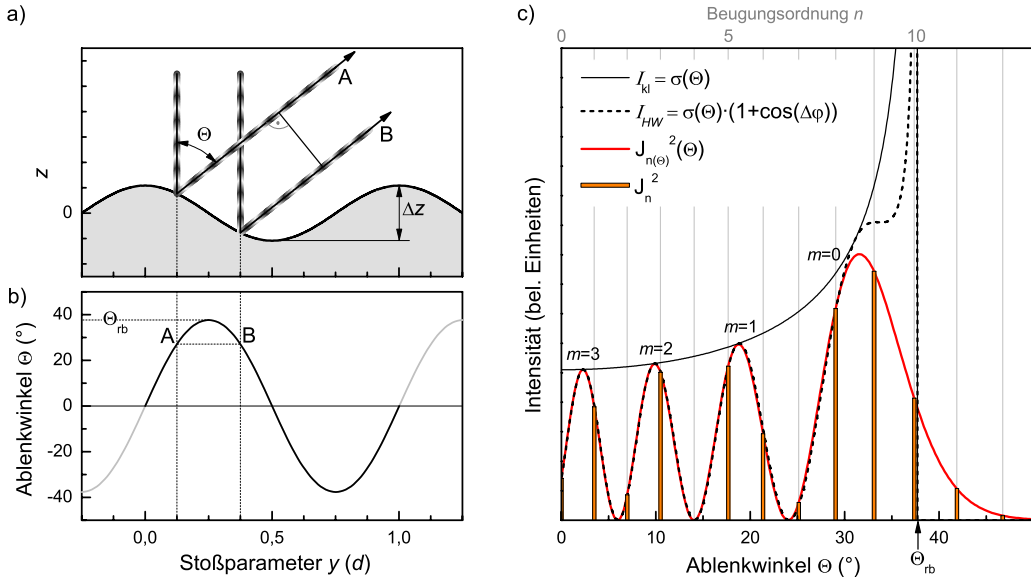


Abbildung 3.10: a) Skizze der Streuung an einer sinusförmigen harten Wand mit Illustration der Phase. b) Ablenkfunktion für $\Delta z = 0.29 \text{ \AA}$ und $d = 2.73 \text{ \AA}$ entsprechend der Simulation in Abbildung 3.13. c) Intensitätsverteilung des klassischen Wirkungsquerschnittes und der semiklassischen Berechnung nach Gleichung (3.25) und mittels Bessel-funktion (3.28) für $E_{\perp} = 1 \text{ eV}$ ^3He -Atome.

vertikale Abstand zwischen dem Minimum und dem Maximum des Potentials. Bei der Reflexion an der harten Wand ergibt sich ein Ablenkwinkel der Teilchen von

$$\Theta(y) = 2 \arctan \left(\frac{\Delta z}{d} \pi \sin \left(\frac{2\pi y}{d} \right) \right). \quad (3.22)$$

Der maximal mögliche Ablenkwinkel entspricht dem Regenbogenwinkel und beträgt

$$\Theta_{\text{rb}} = 2 \arctan \left(\frac{\Delta z}{d} \pi \right). \quad (3.23)$$

In Abbildung 3.10a sind das Potential und die Trajektorien A und B für zwei verschiedene Stoßparameter y skizziert. Für eine Korrugation von $\Delta z = 0.29 \text{ \AA}$ und $d = 2.73 \text{ \AA}$ des später diskutierten Falls der Streuung von ^3He -Atomen ($E = 2 \text{ keV}$, $E_{\perp} = 1 \text{ eV}$) an einer $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ -Oberfläche ist der Ablenkwinkel Θ als Funktion des Stoßparameters in Abbildung 3.10b dargestellt.

Die klassische Streuintensität I_{kl} ergibt sich aus dem differentiellen Wirkungsquerschnitt $\sigma_j(\Theta) = |d\Theta/dy|^{-1}$ für beide möglichen Wege, normiert auf die Periodizitätslänge d

$$I_{\text{kl}}(\Theta) = \sigma(\Theta) = \frac{1}{2\pi \cos^2(\Theta/2) \sqrt{1 - \tan^2(\Theta/2)/\tan^2(\Theta_{\text{rb}}/2)}}. \quad (3.24)$$

$I_{\text{kl}}(\Theta)$ weist bei $\Theta = \Theta_{\text{rb}}$ eine Singularität auf. Für eine korrekte quantenmechanische Beschreibung ist die Intensität bei Θ_{rb} endlich und fällt für den klassisch verbotenen Bereich $|\Theta| > \Theta_{\text{rb}}$ exponentiell ab.

Für $|\Theta| < \Theta_{\text{rb}}$ existieren immer zwei verschiedene Wege, die zum gleichen Ablenkwinkel führen. Da der Wirkungsquerschnitt bei der sinusförmigen harten Wand für beide Wege identisch ist, ergibt sich aus Gleichung (3.20) für die Interferenz von Materiewellen in semiklassischer Beschreibung eine Streuintensität von

$$\begin{aligned} I_{\text{HW}}(\Theta) &= |A(\Theta)|^2 = \sigma(\Theta) (1 + \cos(\Delta\varphi)) \\ &= \sigma(\Theta) \left(1 + \cos \left(\frac{2\pi\Delta s}{\lambda_{\text{dB}\perp}} - \frac{\pi}{2} \right) \right). \end{aligned} \quad (3.25)$$

Die Phasendifferenz $\Delta\varphi$ der beiden Trajektorien A und B kann geometrisch aus der Wegdifferenz Δs abzüglich der Phasenverschiebung von $\pi/2$ für die Trajektorie B, die einen Fokus durchläuft, bestimmt werden [19]

$$\begin{aligned} \Delta s &= 2\Delta z \cos(\Theta/2) \\ &\left[\sqrt{1 - \frac{\sin^2(\Theta/2)}{\sin^2(\Theta_{\text{rb}}/2)}} - \frac{\sin(\Theta/2)}{\tan(\Theta_{\text{rb}}/2)} \left(\frac{\pi}{2} - \arcsin \left(\frac{\tan(\Theta/2)}{\tan(\Theta_{\text{rb}}/2)} \right) \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.26)$$

In Abbildung 3.10c ist $I_{\text{HW}}(\Theta)$ als schwarz gestrichelte Kurve dargestellt. Für ganze Vielfache m der Phasendifferenz $\Delta\varphi$ von 2π ergeben sich durch konstruktive Interferenz Maxima in der Verteilung. In Analogie zum atmosphärischen Regenbogen werden sie als überzählige Regenbögen bezeichnet. Das Maximum für $m = 0$ ist der eigentliche Regenbogen, der aber aufgrund des Phasensprungs im Vergleich zum klassischen Regenbogen zu kleineren Winkeln verschoben ist.

Die semiklassische Näherung ist nicht in der Lage, die Streuintensität am Regenbogen zu beschreiben, da bei $\Theta = \Theta_{\text{rb}}$ eine Singularität des Wirkungsquerschnitts auftritt und die Phasenverschiebung um $\pi/2$ nicht eindeutig zugeordnet werden kann. Das Problem der Beschreibung der Intensität am Regenbogenwinkel kann durch eine sogenannte „Airy-Näherung“ umgangen werden [97, 98]. Die Ablenkfunktion wird im Bereich des Regenbogens durch eine Parabel genähert und die Intensität kann dann durch das Quadrat der Airy-Funktion $\text{Ai}^2(x)$ dargestellt werden [19, 40]. Der atmosphärische Regenbogen kann gut mit der Airy-Näherung beschrieben werden [90, 99]. Bei atomaren Stoßprozessen kommt es mit zunehmendem Abstand vom Regenbogenwinkel Θ_{rb} jedoch zu Abweichungen der Streuintensität. Um sie im gesamten Winkelbereich wiedergeben zu können, sind „uniforme Näherungen“ notwendig. Der Ansatz von Berry basiert ebenfalls auf der Airy-Funktion [100, 100]. Für die uniforme semiklassische Beschreibung der Streuung an einer sinusförmigen harten Wand fand Garibaldi *et al.* [93] eine analytische Lösung auf der Basis der Besselfunktion $J_n(x)$. Für eine eindimensional

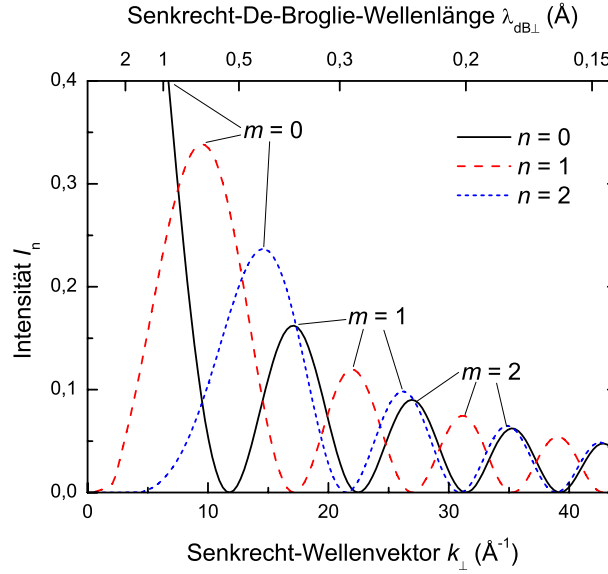


Abbildung 3.11: Beugungsintensität als Funktion von k_{\perp} bzw. $\lambda_{\text{dB}\perp}$ beschrieben durch die Besselfunktion nach Gleichung (3.27) für eine Korrugation Δz angepasst an eine $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ -Oberfläche. n gibt die Bragg-Beugungsordnung und m die Ordnung der überzähligen Regenbögen an.

korrigierte harte Wand ergibt sich eine Streuintensität der n -ten Beugungsordnung von

$$I_n = J_n^2 \left(\frac{\Delta z \pi}{\lambda_{\text{dB}\perp}} \left(1 + \sqrt{1 - (n \lambda_{\text{dB}\perp} / d)^2} \right) \right). \quad (3.27)$$

In Abbildung 3.11 ist die Intensitätsmodulation der Beugungsordnungen $n = 0$ bis 2 als Funktion der Senkrecht-Wellenzahl $k_{\perp} = 2\pi/\lambda_{\text{dB}\perp}$ dargestellt. Die Korrugation Δz wurde wieder entsprechend des Beispiels der Streuung an einer $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ -Oberfläche gewählt (siehe „2D-network“-Modell in Abbildung 4.20b). Für die nullte Beugungsordnung ergeben sich ein Abfall der Intensität ausgehend von 1 bei $k_{\perp} = 0$ und dann Oszillationen für die überzähligen Regenbögen $m > 0$. Mit zunehmender Wellenzahl treten weitere Beugungsordnungen $n > 0$ auf.

Werden auch nichtganzzahlige Beugungsordnungen zugelassen, kann eine Intensitätsverteilung der überzähligen Regenbögen für eine bestimmte Senkrecht-de-Broglie-Wellenlänge $\lambda_{\text{dB}\perp}$ als Funktion des Ablenk winkels Θ angegeben werden

$$I(\Theta) = J_{n(\Theta)}^2 \left(\frac{\Delta z \pi}{\lambda_{\text{dB}\perp}} (1 + \cos \Theta) \right) \quad \text{mit} \quad n(\Theta) = \frac{d}{\lambda_{\text{dB}\perp}} \sin |\Theta|. \quad (3.28)$$

In Abbildung 3.10c ist zusätzlich zur semiklassischen Berechnung nach Gleichung (3.25) die Intensitätsverteilung mittels Besselfunktion für die diskreten Beugungsordnungen n und die kontinuierliche Verteilung nach Gleichung (3.28) dargestellt. Der Verlauf der Intensität der überzähligen Regenbögen $m \geq 1$ ist

identisch. Für den Regenbogen $m = 0$ ergibt sich ein endliches Maximum bei $\Theta < \Theta_{\text{rb}}$ und ein exponentieller Abfall der Intensität im klassisch verbotenen Bereich $\Theta > \Theta_{\text{rb}}$.

Da die Intensität der Bragg-Beugungsordnungen sowohl als Funktion der Senkrecht-de-Broglie-Wellenlängen als auch in Abhängigkeit des Ablenk winkels oszilliert, bietet sich eine zweidimensionale farbkodierte Intensitätsdarstellung an. In sogenannten „Beugungskarten“ werden die auf Kreisbögen projizierten Intensitäten für eine Vielzahl an Messungen oder Simulationen mit unterschiedlicher Senkrechterenergie in einem Bild zusammengefasst [19, 32, 40, 58, 67]. In Abbildung 3.12a ist eine typische Beugungskarte erstellt aus der Simulation für eine sinusförmige harte Wand dargestellt. Die Intensität der Bragg-Peaks ist entsprechend der überzähligen Regenbögen der jeweiligen Beugungsordnungen nach Gleichung (3.27) definiert. Für die Form und Breite der Braggreflexe werden an Messungen angepasste Peakfunktion verwendet. Hier wurden Lorentz-Kurven gewählt, deren Breiten den experimentell bestimmten Breiten entsprechen und sich in Abhängigkeit der Senkrechterenergie ändern. Die Position der Braggreflexe ergibt sich aus der Bragg-Bedingung (3.9), die mit Gleichung 3.6 in eine Form für die langsame, senkrechte Bewegung überführt werden kann

$$d \sin \Theta = n \lambda_{\text{dB}\perp} \quad n \in \mathbb{Z}. \quad (3.29)$$

Die für kleine Ablenk winkel gegebene Proportionalität von $\lambda_{\text{dB}\perp}$ und Θ wird durch die grau gestrichelten Kurven der Beugungsordnungen n ersichtlich. Maxima in der zweidimensionalen Intensitätsverteilung treten immer dann auf, wenn sich die Kurven der Bragg-Ordnungen und die Maxima der überzähligen Regenbögen, illustriert durch die weißen Kurven, kreuzen. Bei der Erstellung der Beugungskarten werden die einzelnen projizierten Intensitätsverteilungen aus Simulation oder Experiment auf 1 normiert und anschließend mit $1/\lambda_{\text{dB}\perp}$ multipliziert. Da nach den Gleichungen (3.23) und (3.29) die Anzahl der beobachteten Beugungsordnungen innerhalb des Regenbogenwinkels antiproportional zu $\lambda_{\text{dB}\perp}$ ist, wird dadurch erreicht, dass die Maxima der Beugungskarten ähnliche Intensitäten und damit Farbkodierungen aufweisen [40].

Bei der häufig verwendeten Darstellung der Beugungskarte in Abhängigkeit von der Senkrecht-de-Broglie-Wellenlänge und des Ablenk winkels ist die Position und relative Intensität der Maxima unabhängig von der Wahl des Einfallswinkels Φ_{in} und der Projektilenergie E . Die Breite der Beugungslinien unterscheidet sich jedoch, sodass immer nur eine Größe variiert werden sollte. Für die Erstellung der Abbildung 3.12a wurde die Projektilenergie bei einem festen Einfallswinkel $\Phi_{\text{in}} = 1^\circ$ geändert. Wird im Gegensatz dazu der Einfallswinkel bei fester Projektilenergie variiert, bleibt der azimutale Beugungslinienabstand konstant (Abbildung 3.12b). Die Verbreiterung der Beugungslinien bei höheren Senkrechterenergien (siehe Abschnitt 3.2.4) und damit der Übergang zur (vermeintlich) klassischen Streuung ist dann bereits in der Beugungskarte ersichtlich (siehe beispielsweise Abbildung 5.8 auf Seite 100). Im Gegensatz dazu können die Beugungslinien

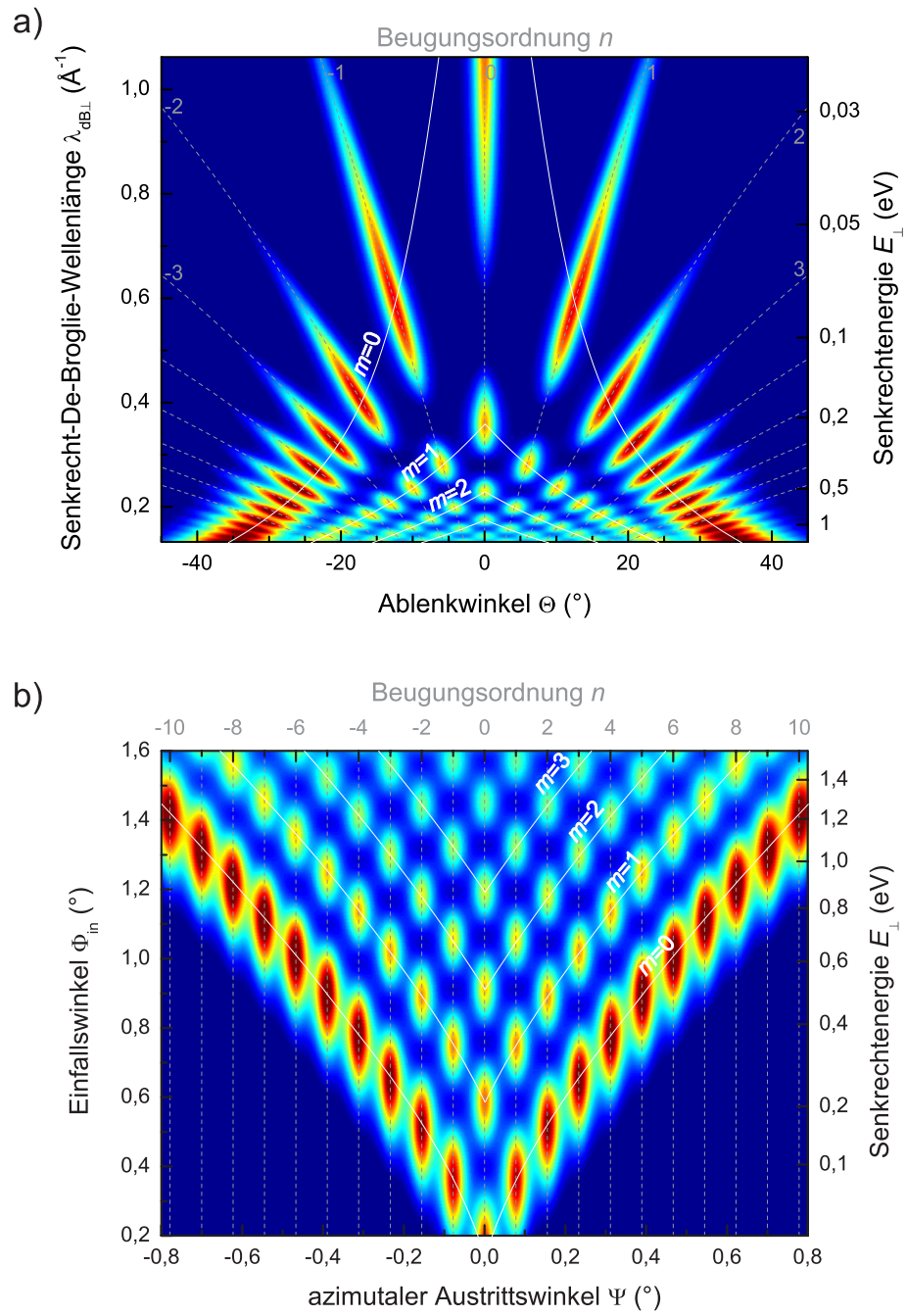


Abbildung 3.12: Simulation der Beugungskarte mittels Besselfunktion (Gleichung (3.27)) und Superposition von Voigtkurven für Streuung an $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ bei (a) Variation der Projektilenergie E (und Darstellung in Abhängigkeit von Θ und $\lambda_{dB\perp}$) oder (b) Variation des Einfallswinkels Φ_{in} mit konstantem Beugungslinienabstand.

bei der Erhöhung der Projektilenergie unter Umständen bereits geometrisch, aufgrund des sich reduzierenden Beugungslinienabstandes $\Delta\Psi = \lambda_{dB}/d$, nicht mehr aufgelöst werden.

Sämtliche, im Rahmen dieser Arbeit erstellten Beugungskarten wurden durch Variation des Einfallswinkels aufgenommen und auch in der Form der Abbildung 3.12b dargestellt. Diese Beugungskarte wurde für die Streuung von 2 keV ^3He -Atomen an der $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ -Oberfläche entlang $[\bar{1}10]$ mittels Besselfunktion nach Gleichung (3.27) berechnet und kann direkt mit der Messung und Simulation in Abbildung 4.18 verglichen werden. Die Korrugation $\Delta z(E_\perp)$ wurde an das DFT-Potential für das „2D-network“-Modell und die Beugungslinienbreiten an die ermittelten Breiten der Messung angepasst.

3.2.3.2 Trajektoriensimulation

Die Auswertung von Beugungsmessungen mittels Besselfunktion ist oft ausreichend, um den Verlauf der Korrugation qualitativ zu beschreiben. Sinusförmige Äquipotentiallinien sind jedoch selten im gesamten Energiebereich gegeben. Auch die Vernachlässigung der Weichheit des Potentials mit einer kontinuierlichen Ablenkung der Projektile und der Reduzierung der Projektilgeschwindigkeit im Potential vor der Oberfläche führen zu Fehlern bei der Auswertung durch Annahme einer harten Wand. Um Aussagen über Atompositionen machen zu können sind Trajektoriensimulationen notwendig. In der semiklassischen Beschreibung werden die Trajektorien klassisch berechnet und anschließend die Interferenz der Materiewellen verschiedener Wege mit gleichem Streuwinkel nach Gleichung (3.20) berechnet.

Die Simulation der Trajektorien erfolgt wie in Abschnitt 3.1.4 beschrieben durch numerisches Lösen des Anfangswertproblems der Newtonschen Bewegungsgleichungen durch einen Runge-Kutta-Algorithmus. Die Phase entlang des Weges (Gleichung (3.19)) wird dabei mitberücksichtigt. In Abbildung 3.13a sind berechnete Trajektorien für die Streuung von ^3He -Atomen mit $E_\perp = 1\text{ eV}$ am Potential vor einer $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ -Oberfläche dargestellt. Abbildung 3.13c zeigt die dabei bestimmten Ablenkwinkel Θ mit dem Maximalwert Θ_{rb} des klassischen Regenbogens. Durch Interpolation einiger 100.000 Zwischenwerte und Einsortierung in Intervalle für bestimmte Ablenkwinkel kann eine kontinuierliche Verteilung der klassischen Streuintensität ermittelt werden. In Abbildung 3.13d ist die Verteilung durch eine schwarze Kurve dargestellt, wobei die Singularität am Regenbogenwinkel durch Faltung mit einer Gaußkurve beseitigt wurde.

Für jeden Winkel unterhalb des Regenbogenwinkels gibt es mindestens zwei Stoßparameter y , die zum gleichen Ablenkwinkel führen. Dabei kann unterteilt werden in Trajektorien des Typs B, die einen Fokus durchlaufen und für die ein Sprung der Phase von $\pi/2$ zu berücksichtigen ist, und Trajektorien vom Typ A, für die dies nicht der Fall ist. Die Phase entlang der Trajektorien wird für eine festgelegte Strecke aufgezeichnet. Da für die Überlagerung der Materiewellen nach der Streuung gleiche Wellenfronten berücksichtigt werden müssen, wird die Phase

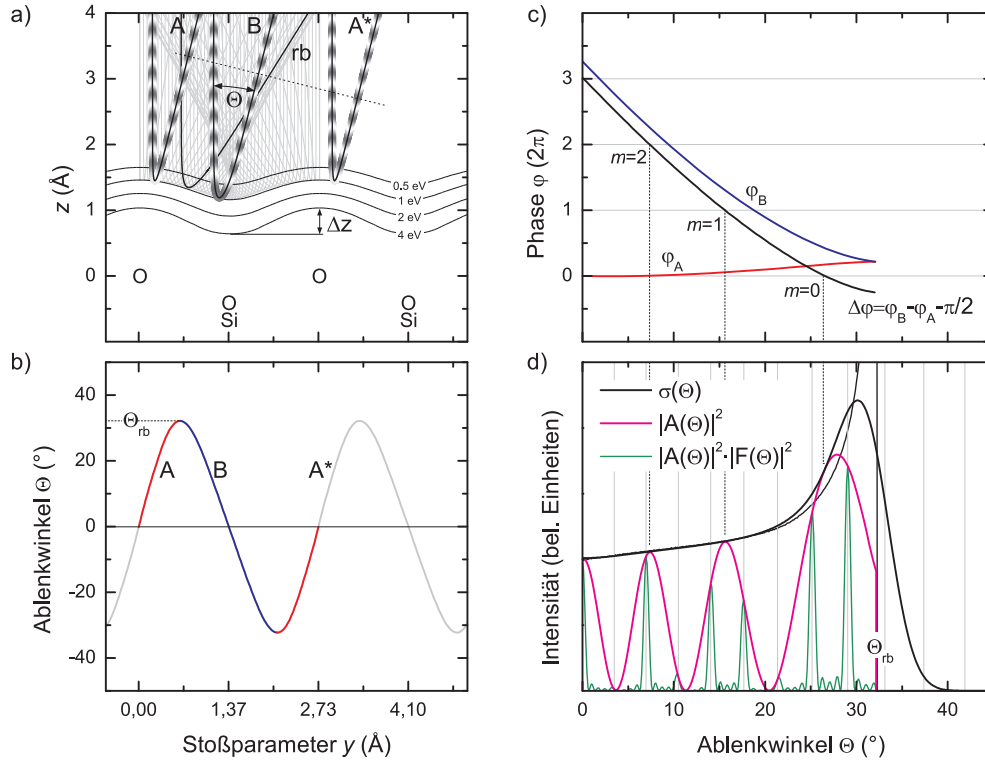


Abbildung 3.13: Simulation der Intensitätsverteilung bei Streuung von ^3He -Atomen mit $E_{\perp} = 1 \text{ eV}$ an $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$: a) Trajektorien mit Illustration der Phase sowie Äquipotentialflächen des DFT-Wechselwirkungspotentials. b) Ablenkfunktion. c) Phase der Materiewellen für die Trajektorien des Typs A und B sowie die relevante Phasendifferenz $\Delta\varphi$. d) Differentieller Wirkungsquerschnitt (schwarz) und semiklassische Intensität für eine (magenta) und fünf (grün) berücksichtigte Einheitszellen (nach [40]).

an einer senkrecht zur Ausbreitungsrichtung liegenden Phasenfläche ermittelt (gestrichelte Linie in Abbildung 3.13a). Da nur eine begrenzte Anzahl an Trajektorien simuliert wird, muss die Phase für den betrachteten Bereich des Ablenkwinkels interpoliert werden. Die ermittelte Phase $\varphi(\Theta)$ ist in Abbildung 3.13c für die jeweils möglichen Wege A und B dargestellt. Die semiklassische Streuintensität nach Gleichung (3.20) ist in Abbildung 3.13d durch eine magenta farbene Kurve wiedergegeben. Bei der Interferenz zweier Trajektorien ergibt sich ein Maximum durch konstruktive Interferenz, wenn die Phasendifferenz $\Delta\varphi$ unter Berücksichtigung der Phasenverschiebung um $\pi/2$ ganzzahlige Vielfache von 2π beträgt. Da für Werte $|\Theta| > \Theta_{rb}$ keine klassischen Trajektorien auftreten und damit keine Phase bestimmt werden kann, endet die Verteilung bei Θ_{rb} . Eine Glättung durch eine weitere Faltung mit einer Gaußkurve würde auch die Intensitätsmodulation für kleinere Ablenkwinkel beeinflussen.

Obwohl die Äquipotentialkurven des DFT-Potentials in Abbildung 3.13a na-

hezu sinusförmig aussehen, weicht der klassische Regenbogenwinkel der Simulation deutlich vom Maximalwinkel der sinusförmigen harten Wand mit gleicher Korrugation (Abbildung 3.10c und Berechnung nach Gleichung (3.23)) ab. Für den Ablenkwinkel $\Theta = 0^\circ$ spielt die abweichende Form und die Weichheit des Potentials, also die kontinuierliche Ablenkung der Projektile, keine Rolle. Doch auch bei gleicher Korrugation und damit gleicher Wegdifferenz der interferierenden Trajektorien A und B kommt es zu Abweichungen zwischen der Simulation und der Berechnung durch die harte Wand. Während in Abbildung 3.10c die Intensität bei $\Theta = 0^\circ$ relativ niedrig ist, besitzt sie für die Simulation in Abbildung 3.13d ein Maximum entsprechend der konstruktiven Interferenz für $m = 3$ der überzähligen Regenbögen. Die Ursache ist die Reduktion des Wellenvektors k_\perp im Wechselwirkungspotential bei Annäherung an die Oberfläche. Für eine einfache Bestimmung der Korrugation aus der Intensitätsmodulation der nullten Beugungsordnung durch die Harte-Wand-Näherung kann dieser Fehler näherungsweise korrigiert werden [40, 58, 67]. Da dafür aber das Wechselwirkungspotential bekannt sein muss, ist dann die Auswertung durch eine aufwändigere Trajektorien-Simulation vorzuziehen. Für nahezu sinusförmige Potentialverläufe hätte die Korrektur der Beschreibung mittels Besselfunktion nur den Vorteil der korrekten Darstellung der Beugungsintensität im Bereich des Regenbogens, für den die semiklassische Beschreibung versagt.

Bei der Interferenz der Materiewellen können auch die Trajektorien benachbarter Einheitszellen berücksichtigt werden. Die in Abbildung 3.13a dargestellte Trajektorie A* ist äquivalent zur Trajektorie A, jedoch muss ein zusätzlicher Beitrag zur Phase entsprechend des Symmetrieabstandes d der Einheitszelle einbezogen werden. Die semiklassische Streuintensität beträgt dann für N Einheitszellen

$$\begin{aligned}
 I &= \left| \sum_j \sum_{l=1}^N \sqrt{\sigma_j} \exp(i(\varphi_j - \nu_j \pi/2 + 2\pi d \cdot l \cdot \sin \Psi/\lambda)) \right|^2 \\
 &= \left| \sum_j \sqrt{\sigma_j} \exp(i\varphi_j - i\nu_j \pi/2) \right|^2 \cdot \left| \sum_{l=1}^N \exp(2\pi i \cdot d \cdot l \cdot \sin \Psi/\lambda) \right|^2 \\
 &= |A|^2 \cdot |F|^2.
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

Der Strukturfaktor $|A(\Theta)|^2$ mit Beiträgen innerhalb einer Einheitszelle bestimmt die Intensitätsmodulation durch die überzähligen Regenbögen¹². Der Gitterfaktor $|F(\Psi)|^2$ gibt die Bragg-Peaks für die Streuung an einem periodischen Gitter wieder. Für N berücksichtigte Einheitszellen ergibt sich in Analogie zur Streuung am Mehrfachspalt

$$|F|^2 = \frac{\sin^2(N \cdot \pi \cdot d \cdot \sin \Psi/\lambda)}{\sin^2(\pi \cdot d \cdot \sin \Psi/\lambda)}. \tag{3.31}$$

¹² $I = |A(\Theta)|^2$ kann auch als Funktion von Ψ dargestellt werden. Dabei müssen die Intensitäten an die geänderte Projektion angepasst werden: $dI/d\Psi = dI/d\Theta \cdot 1/(\cos \Theta \tan \Phi_{\text{in}})$.

Diese Funktion weist Maxima an den durch die Bragg-Bedingung (Gleichung (3.9)) definierten azimuthalen Streuwinkeln auf. Dazwischen befinden sich abhängig von N kleine Nebenmaxima. Die Breite der Hauptmaxima ist ebenfalls durch die Anzahl N der Einheitszellen beeinflusst. Darauf wird in Abschnitt 3.2.4 näher eingegangen. Abbildung 3.13d zeigt die resultierende, normierte Streuintensität für $N = 5$.

3.2.3.3 Zusätzliche Intensitätsmodulation

Bei den bisher betrachteten Beugungsstrukturen besitzt die Intensitätsoszillation der geraden und ungeraden Beugungsordnungen für nicht zu große Ablenkwinkel eine entgegengesetzte Phase. Für eine gegebene Senkrechterenergie ergibt sich ein intensiver Beugungsreflex erst wieder im Abstand von zwei Beugungsordnungen n , wenn ein Phasenunterschied von 2π vorhanden ist ($\Delta n = 2$ und $\Delta m = -1$ siehe Abbildung 3.12). Dies kann qualitativ durch eine Halbierung der Periodizitätslänge des sinusförmigen Potentials durch die Trajektorien A bei $y \approx 0$ und B bei $y \approx d/2$ bei kleinen Ablenk winkeln erklärt werden [19]. Insbesondere für Systeme mit größeren Einheitszellen kommt es jedoch zu deutlichen Abweichungen von dem einfachen sinusförmigem Potentialverlauf.

In Abbildung 3.14a sind die Beugungskarten bei Streuung von 1,5 keV Helium-Atomen an einer TiO_2 -Schicht mit $c(2 \times 4)$ -Einheitszelle auf einer $\text{Mo}(112)$ -Oberfläche gezeigt¹³. Während für die $[01]$ -Streurichtung der einfache Fall eines sinusförmigen Potentials gegeben ist, zeigt sich für die $[10]$ -Richtung ein sehr komplexes Beugungsbild. Die Ursache sind zwei verschieden stark korrigierte Bereiche des Wechselwirkungspotentials. Für größere Ablenkwinkel gibt es einen äußeren Regenbogen mit sehr dicht beieinander liegenden Beugungsstreifen. Die Periodizitätslänge entspricht der gesamten Breite der projizierten Einheitszelle. Innerhalb des inneren Regenbogens – im Bereich mit geringerer Korrigation – kommt es zur Interferenz von vier möglichen Wegen, die zum gleichen Ablenkwinkel führen und dementsprechend zu komplexen Interferenzbedingungen. Erste Berechnungen für eine harte Wand, bestehend aus zwei cosinusförmigen Bereichen mit unterschiedlicher Korrigation und Periodizitätslänge, führten zu sehr ähnlichen Beugungskarten. Die Auswertung ist aber noch nicht abgeschlossen. In Abbildung 4.15 und 4.16 auf Seite 82 wird für das System $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ gezeigt werden, dass auch für eine vollständige Trajektorien simulation mit einem DFT-Potential die gemessene Streuintensität bei vier Beiträgen zum Strukturfaktor $|A|^2$ wiedergegeben werden kann.

Abbildung 3.14b zeigt eine Beugungskarte, aufgenommen an einer Sauerstoffad-

¹³ Auf $\text{Mo}(112)$ wurden ultradünne TiO_2 -Schichten hergestellt. Für eine Bedeckung von ca. 2 ML wird eine in der Literatur beschriebene $p(8 \times 2)$ -Struktur beobachtet [26, 101, 102], für 1 ML eine bisher nicht erwähnte, sehr gut geordnete $c(2 \times 4)$ -Struktur. Die Bestimmung der Atompositionen basierend auf den Triangulations- und FAD-Messungen ist noch nicht abgeschlossen. Deshalb werden einige Messergebnisse hier nur im Rahmen der Beschreibung der Methode der Beugung schneller Atome gezeigt.

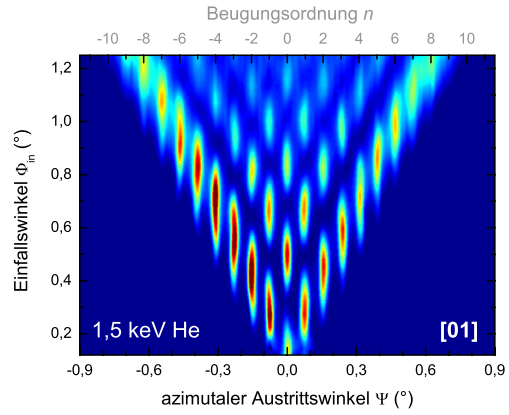
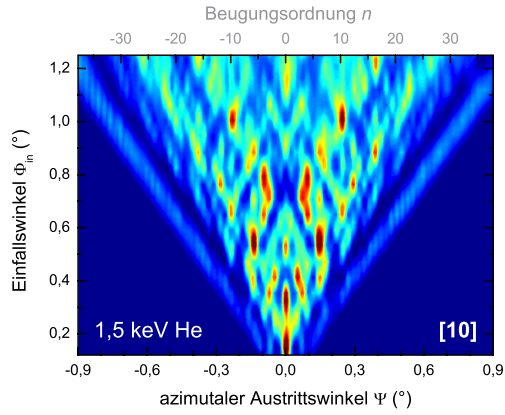
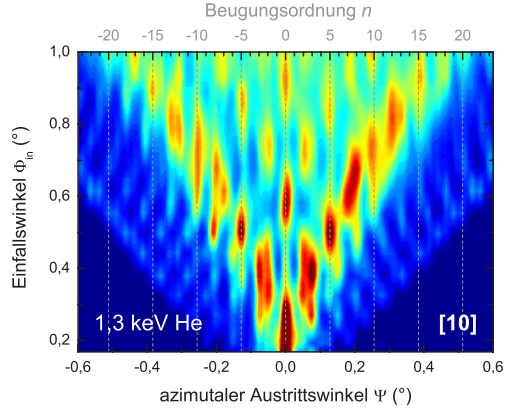
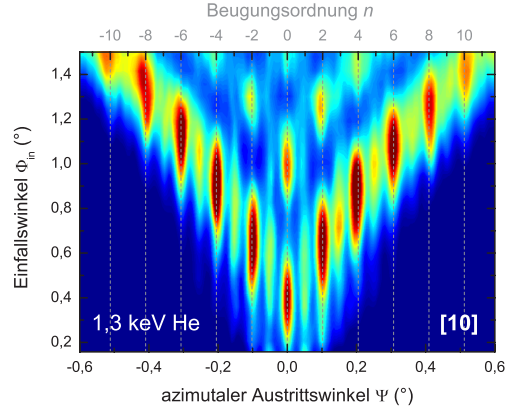
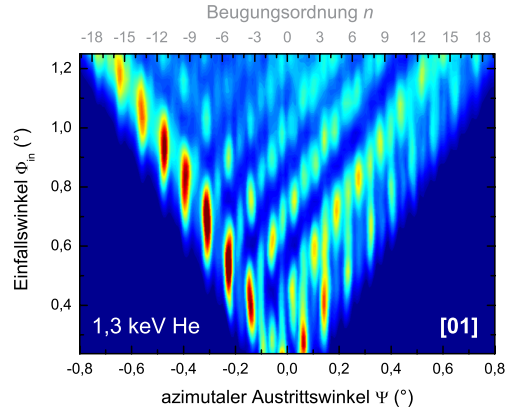
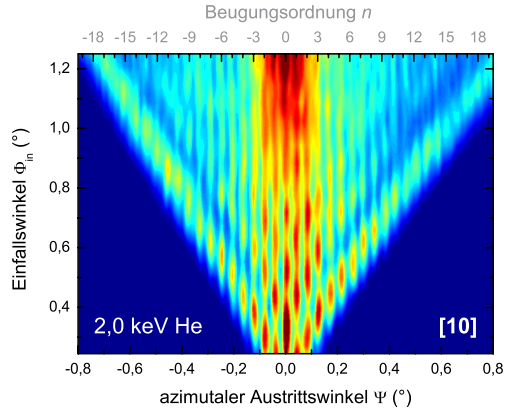
a) c(2×4) TiO/Mo(112)**b) c(2×4) O/Mo(112)****c) pg(2×1) O/Mo(112)****d) c(4×2) O/Mo(112)**

Abbildung 3.14: Experimentelle Beugungskarten für die Streuung an einer TiO-Schicht (a) und an Sauerstoffadsorbatstrukturen (b)-(d) auf Mo(112). Die azimuthalen Streurichtungen sowie die verwendete Energie der Helium-Atome ist in den Bildern angegeben.

sorbatstruktur auf Mo(112) mit der gleichen $c(2 \times 4)$ -Einheitszelle. Es gibt ebenfalls zwei Bereiche unterschiedlicher Korrugation und damit zwei verschiedene Regenbogenwinkel. Im äußeren Bereich wird wieder die Periodizität der gesamten Einheitszelle ersichtlich. Im inneren Bereich gibt es jedoch deutliche Unterschiede zu TiO/Mo(112). Für den Regenbogen $m = 0$ besitzen die Beugungsordnungen 0 und 5 hohe Intensität, die Ordnungen 2 und 3 mittlere Intensität und Braggpeaks der Ordnungen 1 und 4 können in der gesamten Beugungskarte nicht deutlich identifiziert werden. Es gibt also eine azimutale Intensitätsmodulation der Bragg-Beugungslinien mit der Periode 2,5. Während im Fall von TiO die Intensitätsmodulation durch die Beiträge zum Strukturfaktor $|A(\Theta)|^2$ zustande kommt, deutet die Unabhängigkeit der Periodizität 2,5 vom Einfallswinkel auf einen zusätzlichen Beitrag in der Form eines Gitterfaktors $|F(\Psi)|^2$ hin. Es zeigt sich, dass die azimutale Modulation der Bragg-Intensitäten durch eine periodische Anordnung von Doppelspalten erklärt werden kann. Da dies direkt zur Bestimmung der atomaren Struktur genutzt wird, erfolgt die detaillierte Beschreibung im Abschnitt 5.4. Dies gilt auch für die Überstruktur $pg(2 \times 1)O/Mo(112)$, bei der ebenfalls eine zusätzliche Oszillation der Intensitäten der Braggpeaks, hier mit ungefähr der Periode 2, auftritt (Abbildung 3.14c).

Mit der in Abschnitt 5.4 gefundenen Modifikation der Gleichung (3.30) können die Beugungskarten der Abbildungen 3.14b und c vollständig beschrieben werden, jedoch ist keine exakte mathematische Herleitung der aufgestellten Formeln (5.2) möglich. Es gibt auch eine Vielzahl an weiteren Effekten bei der Beugung schneller Atome, deren physikalische Ursache bisher nicht vollständig geklärt ist. Dazu gehören auch die fehlende Intensitätsmodulation bei der Streuung von Wassermolekülen bei einigen Oberflächen, teilweise abhängig von der Streurichtung. Auch für die Streuung von Helium-Atomen kann es zu einer Reduktion der Intensitätsoszillation der Beugungsordnungen kommen (Abbildung 3.14d links). Asymmetrische Potentialverläufe können prinzipiell auch mittels Trajektorien-simulation und Interferenz nach Gleichung (3.30) beschrieben werden. Die Beugungskarte für die Streuung am System $c(4 \times 2)O/Mo(112)$ entlang [01] (Abbildung 3.14d rechts) zeigt jedoch zusätzliche Periodizitäten, die derzeit noch nicht erklärt werden können.

3.2.4 Kohärenz und Breite der Beugungslinien

Um Beugungserscheinungen bei der Streuung schneller Atome beobachten zu können, muss die Kohärenz der Materiewellen erhalten, d.h. eine feste Phasenbeziehung bestehen bleiben. Prozesse, die zum Verlust der Kohärenz führen (Dekohärenz), können elektronische Anregungen an der Oberfläche, Kollisionen mit Oberflächenatomen und der Verlust der Phasenbeziehung durch thermische Gitterschwingungen sein.

Lokale Anregungen wie die Emission eines Elektrons oder die Anregung eines Exzitons erlauben prinzipiell die Bestimmung des Weges der gestreuten Teilchen, was nach der „Welcher-Weg-Problematik“ zum Verlust der Kohärenz führt

[19]. Weiterhin erleidet das Projektil bei einer elektronischen Anregung an der Oberfläche einen Energieverlust, wodurch aufgrund der geänderten De-Broglie-Wellenlänge eine Phasenverschiebung resultiert. In [20] konnte gezeigt werden, dass bereits bei der Emission eines Elektrons oder der Anregung eines Exzitons keinerlei Beugungseffekte mehr auftreten und nur ein breiter inkohärenter Untergrund sichtbar ist (Abbildung 3.5). Der Anteil dieses inkohärenten Untergrunds in der Intensitätsverteilung der gestreuten Projektile verhält sich bei Erhöhung der Projektilenergie in gleicher Weise wie der Anteil der Teilchen, die einen Energieverlust erleiden [19, 20, 40].

Bei der Streuung von Wasserstoff-Atomen besteht oberhalb einer Projektilenergie von etwa 1 keV (je nach Oberfläche) eine hohe Wahrscheinlichkeit von elektronischen Anregungen. Im Gegensatz dazu ist sie bei der Streuung von Helium-Atomen bei dieser Energie vernachlässigbar gering [19, 40, 103]. Dies ermöglicht für Helium die Untersuchung des Dekohärenzprozesses durch thermisch ausgelenkte Gitteratome. Dabei kommt es mit steigender Senkrechterenergie zu einem Ausschmieren der Beugungslinien und somit zu einem Übergang zur klassischen Streuung.

Die Reduktion des kohärent gestreuten Anteils I bei Erhöhung der Proben-temperatur T im Vergleich zur Intensität ohne thermische Schwingungen I_0 wird bei der Beugung von Elektronen, Neutronen, Röntgenstrahlen oder thermischen Atomen durch den Debye-Waller-Faktor f_{DW} beschrieben [6, 40, 82, 104]

$$f_{\text{DW}} = I/I_0 = \exp(-2W(T)) \quad W(T) = \frac{1}{2} \langle (\mathbf{u} \cdot \mathbf{k})^2 \rangle. \quad (3.32)$$

Hierbei erfolgt eine Mittelung über die thermischen Auslenkungen der Gitteratome \mathbf{u} aus der Ruhelage und dem Streuvektor $\mathbf{k} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$.

Zur Beschreibung der Beugung bei der streifenden Streuung wurde der Debye-Waller-Faktor an die Streugeometrie angepasst [82]. Die Projektile wechselwirken entlang ihrer Trajektorie mit einer Vielzahl an Oberflächenatomen N , sodass sich der Einfluss einzelner thermisch ausgelenkter Atome durch Mittelung reduziert. Die zusätzliche Phasendifferenz durch den Wegunterschied bei einem zufällig ausgelenkten Gitteratom führt bei der thermischen Heliumstreuung bereits bei Senkrechterenergien von etwa 100 meV zur Dekohärenz. Im Gegensatz dazu bleibt bei der Beugung schneller Heliumatome die Kohärenz auch für Senkrechterenergien über 1 eV erhalten. Es ergibt sich ein modifizierter Debye-Waller-Faktor

$$f_{\text{mDW}} = \exp(-2W(T)/N). \quad (3.33)$$

Durch Anpassung einer schmalen und einer breiten Gaußkurve für den kohärenten und inkohärenten Anteil pro Beugungsreflex an die projizierten Streuverteilungen konnte die berechnete Abhängigkeit des Debye-Waller-Faktors vom Einfallswinkel bestätigt werden [72, 74, 76, 81]. Dabei fällt jedoch auf, dass es keinen im Vergleich zu den Beugungsreflexen deutlich breiteren Untergrund gibt. Im Gegensatz zur Streuung von H-Atomen, bei denen es durch elektronische Anregungen zu einem

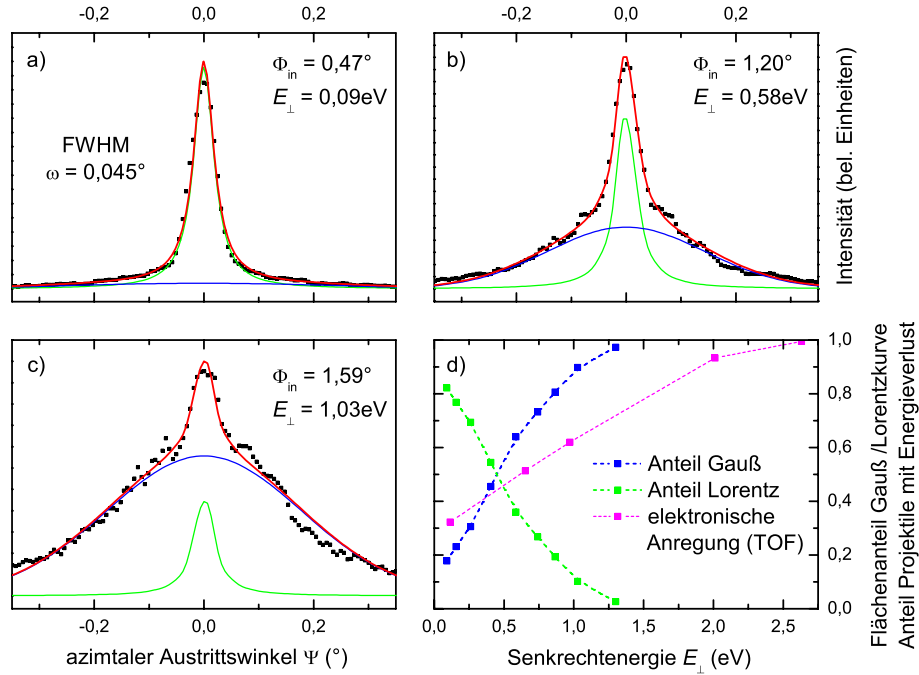


Abbildung 3.15: a)-c) Projizierte Intensitätsverteilungen (schwarze Punkte) bei der Streuung von H_2 -Molekülen mit $E = 1,33 \text{ keV}$ an einer $SiO_2/Mo(112)$ -Oberfläche unter verschiedenen Einfallswinkeln Φ_{in} in random-Richtung sowie beste Anpassung der Summe (rot) aus einer schmalen Lorentzkurve mit fester Halbwertsbreite von $\omega = 0,045^\circ$ (grün) und einer breiten Gaußkurve (blau). d) Flächenanteil von Lorentz (kohärent) und Gauß (inkohärent) als Funktion der Senkrechtenergie im Vergleich mit dem Anteil der Projektile mit diskretem Energieverlust aus TOF-Messungen von D. Blauth.

breiten, klassisch zu beschreibenden Untergrund kommt, kann jeder Beugungsreflex bei He-Atomen ähnlich gut durch einzelne Peakfunktionen wie der Lorentz- oder Voigt-Funktion beschrieben werden [32, 40, 58, 67, 75]. Es kommt vielmehr zu einer Verbreiterung der Beugungslinien wie in Abschnitt 3.2.4.2 gezeigt werden wird.

3.2.4.1 Streuung von H_2 -Molekülen

Bei der Streuung von Wasserstoffatomen an $LiF(001)$ konnte die Anregung von Exzitonen oder die Emission von Elektronen eindeutig einem Untergrund ohne jegliche Beugungsstrukturen in den Streuverteilungen zugeordnet werden [20, 40]. In den Abbildungen 3.15a-c sind projizierte Intensitätsverteilungen bei Streuung von H_2 -Molekülen mit $E = 1,33 \text{ keV}$ an der $SiO_2/Mo(112)$ -Oberfläche unter drei verschiedenen Einfallswinkeln entlang einer hochindizierten Oberflächenrichtung (random) gezeigt. Der Abstand der Messpunkte einer Verteilung lässt eindeutig

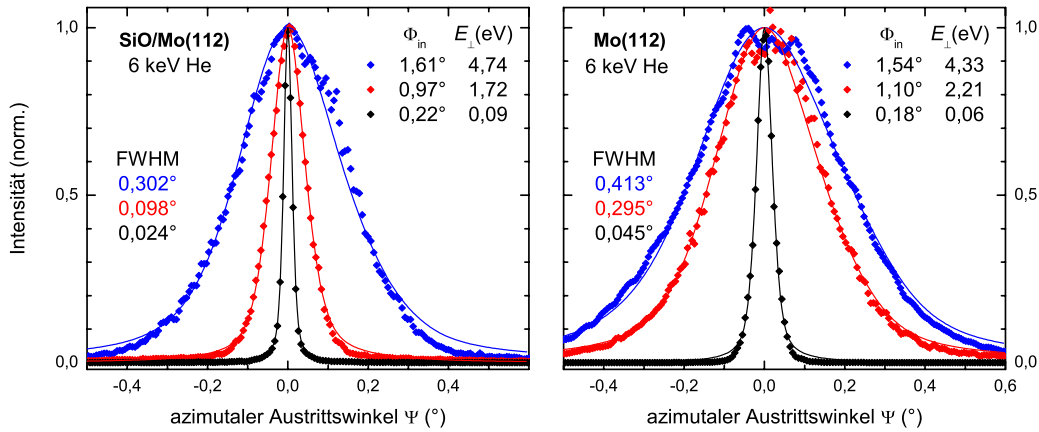


Abbildung 3.16: Projizierte Intensitätsverteilungen bei der Streuung von 6 keV He-Atomen an $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ und $\text{Mo}(112)$ in random-Richtung sowie Anpassung einer Voigt-Funktion.

auf eine Überlagerung einer breiten Untergrundfunktion und eines schmalen Beugungsreflexes schließen. Aus der Anpassung der Summe (rot) aus einer schmalen Lorentzkurve mit fester Halbwertsbreite von $\omega = 0,045^{\circ}$ (grün) und einer breiten Gaußkurve (blau) wurde ein Anteil kohärent bzw. inkohärent gestreuter Teilchen ermittelt und in d) als Funktion der Senkrechterenergie dargestellt.

An einer anderen Messapparatur wurde später auf dem selben $\text{Mo}(112)$ -Kristall ein SiO_2 -Film aufgewachsen. Die mit der gleichen Projektilenergie durchgeführten TOF-Messungen von D. Blauth zeigen diskrete Energieverluste der H_2 -Projektilen überwiegend durch Anregung von Exzitonen und für höhere Einfallswinkel auch durch Emission von Elektronen. Der Anteil der Projektilen mit Energieverlust ist ebenfalls in Abbildung 3.15d dargestellt. Es ergibt sich ein qualitativ ähnlicher Anstieg wie der Flächenanteil der Gaußkurve für den inkohärenten Untergrund der Beugungsmessungen. Die Abweichungen im Verlauf könnten durch eine schlechtere Oberflächengüte des Filmes bei den TOF-Messungen erklärt werden. Auch bei der Streuung von H_2 -Molekülen kann der Übergang von der Beugung zur klassischen Streuung durch Dekohärenzprozesse in Form elektronischer Anregungen erklärt werden.

3.2.4.2 Streuung von He-Atomen

Bei der Streuung von Heliumatomen wird kein breiter, deutlich getrennter, inkohärenter Untergrund beobachtet. In Abbildung 3.16 sind die projizierten Streuverteilungen bei der Streuung von $E = 6 \text{ keV}$ He-Atomen an einer $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ -Schicht und der sauberen $\text{Mo}(112)$ -Oberfläche in random-Richtung für verschiedene Einfallswinkel gezeigt. Mit zunehmender Senkrechterenergie verbreitern sich die Verteilungen deutlich. Die Messpunkte können gut durch eine Anpassung einer

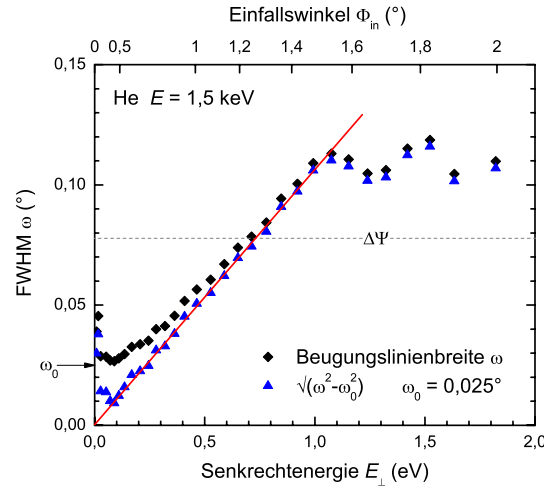


Abbildung 3.17: Volle Halbwertsbreite (FWHM) der Beugungslinien bei Streuung von 1,5 keV He-Atomen an einer $c(2 \times 4)\text{TiO}/\text{Mo}(112)$ -Oberfläche in $[01]$ -Richtung. Die Werte wurden durch die Anpassung einer Superposition von Voigt-Kurven an die Messdaten der in Abbildung 3.14a dargestellten Beugungskarte gewonnen. Nach Abzug einer instrumentell bedingten Verbreiterung ω_0 wird eine Proportionalität zur Senkrechterenergie E_\perp sichtbar.

Voigt-Kurve¹⁴ beschrieben werden. Die Wahl der Fitfunktion kann nicht physikalisch begründet werden und muss an die Messung angepasst werden. Die Beschreibung durch eine Superposition einer Lorentz- und einer breiteren Gauß-Kurve, wie es in [72, 74, 76, 81] erfolgt ist, wäre ebenfalls möglich. Im Vergleich mit den Messdaten scheint dies jedoch eine Überparametrisierung des Problems zu sein [40].

Aus der Beugungskarte in Abbildung 3.14a für die Streuung von He-Atomen an einer $c(2 \times 4)$ TiO/Mo(112)-Schicht entlang der $[01]$ -Richtung wurde durch Anpassung von Voigt-Funktionen die volle azimutale Halbwertsbreite ω (FWHM) der Beugungslinien bestimmt. Sie ist in Abbildung 3.17 als Funktion der Senkrechterenergie durch schwarze Punkte dargestellt. Ab $E_\perp \approx 1$ eV steigt die ermittelte Breite nicht mehr, weil oberhalb des Beugungslinienabstand $\Delta\Psi$ die einzelnen Ordnungen nicht mehr aufgelöst werden können. Bei kleinen Senkrechterenergien wird eine minimale Breite nicht unterschritten. Dies kann durch die Divergenz des einlaufenden Atomstrahls und das Auflösungsvermögen der Messung begründet werden. Die Linienform dieser Beiträge kann durch eine Gaußfunktion oder ähnlich gut durch eine Voigt-Funktion beschrieben werden (vgl. Abbildung 3.16

¹⁴ Die Voigt-Funktion ist die Faltung einer Lorentz- und einer Gaußfunktion. Sie unterscheidet sich unwesentlich von der Pseudo-Voigt-Funktion, die der Linearkombination dieser beiden Kurvenformen entspricht. Wird hier vereinfacht von Voigt-Funktion gesprochen, so ist eine Pseudo-Voigt-Funktion mit gleichen Flächenanteilen und Halbwertsbreiten von Lorentz und Gauß gemeint.

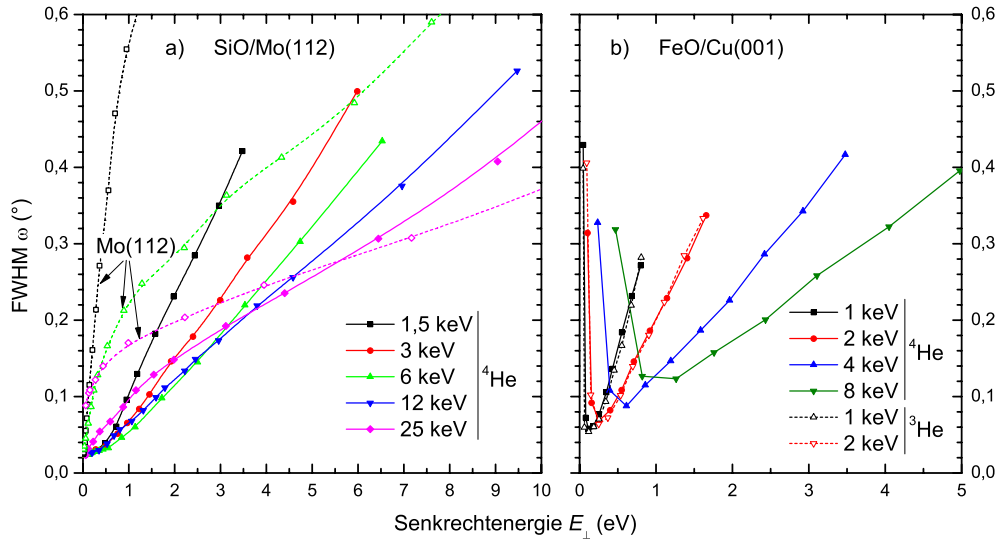


Abbildung 3.18: Halbwertsbreiten der Beugungslinien bei der $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Streuung an Mo(112), SiO₂/Mo(112) und FeO/Cu(001) in random-Richtung für verschiedene Projektilenergien. Die Kurven dienen der Führung der Augen.

bei $\Phi_{\text{in}} = 0,22^\circ$). Wird der durch die Messapparatur bedingte Anteil ω_0 herausgerechnet¹⁵, so ergibt sich eine direkte Proportionalität der Halbwertsbreite von der Senkrechtenergie (blaue Dreiecke).

Für sehr kleine Einfallswinkel fällt ein Anstieg der Beugungslinienbreite auf. Dies kann durch Streuung an Stufenkanten oder Unordnungen des Adsorbatfilms erklärt werden. Die Wechselwirkungslänge ist näherungsweise proportional zu $1/\tan \Phi_{\text{in}}$ und damit befinden sich die Projektile für Einfallswinkel unter $0,2^\circ$ viele 100 Å in der Nähe der Oberfläche. Dieser Effekt wurde auch für O/Mo(112) und FeO/Cu(001) (siehe Abbildung 3.18b) beobachtet.

In [40] wurde ein linearer Zusammenhang zwischen FWHM und der Projektilenergie E für Streuung an LiF(001), MgO(001), Ni(110) und O/Ni(110) beschrieben. Um diese Abhängigkeit zu überprüfen, wurde der Einfallswinkel bei der Streuung an einer SiO₂ und einer FeO-Schicht sowie an der Mo(112)-Oberfläche für verschiedene Energien variiert (Abbildung 3.18). Für kleine Senkrechtenergien ergibt sich wieder eine untere Grenze der Breite durch die Messapparatur. Dies wurde hier nicht korrigiert. Es zeigt sich ebenfalls die Proportionalität der Halbwertsbreite von der Senkrechtenergie, jedoch weisen die Kurven je nach Projektilenergie einen unterschiedlichen Anstieg auf, wobei ω bei gleicher Senkrechtenergie kleiner für größere E ist. Die dichteste Annäherung an die Oberfläche wird durch $E_\perp = E \sin^2 \Phi_{\text{in}}$ bestimmt. Die Projektile befinden sich bei gleicher Senkrechtenergie eine längere Zeit in Oberflächennähe, wenn die Projektilenergie größer

¹⁵ Die Halbwertsbreite bei Faltung zweier Voigt-Funktionen (mit jeweils gleichen Anteilen und Breiten der Gauß- und Lorentzkurve) wurde näherungsweise durch die geometrische Summe der Breiten wie bei der Faltung zweier Gaußkurven bestimmt.

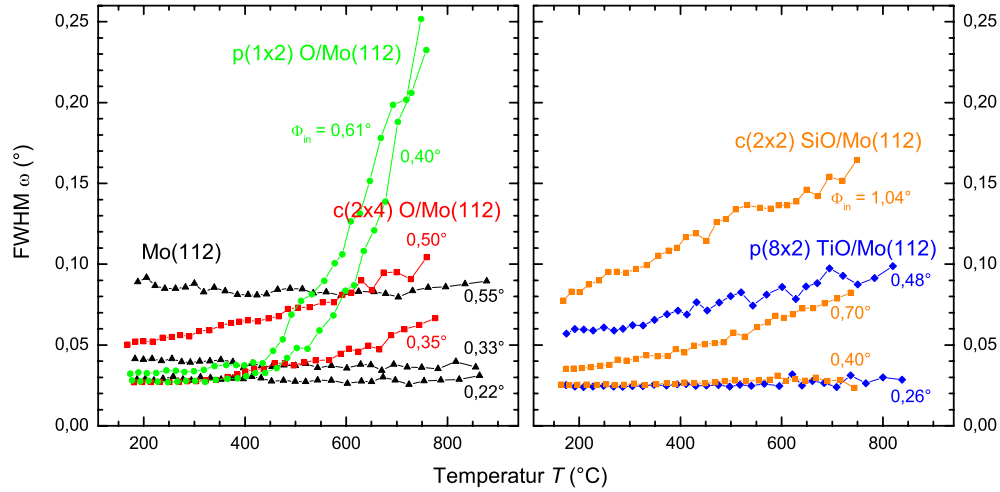


Abbildung 3.19: Temperaturabhängigkeit der FWHM bei Streuung von 2 keV He-Atomen an verschiedenen Oberflächen in random-Richtung für verschiedene Einfallswinkel Φ_{in} .

und damit der Einfallswinkel kleiner ist. Damit besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung mit thermisch ausgelenkten Gitteratomen. Eine allgemein gültige Abhängigkeit $\omega \propto E^\alpha \sin^2 \Phi_{\text{in}}$ besteht nicht, da für $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ $\alpha \approx 0,5$ und für $\text{FeO}/\text{Cu}(001)$ $\alpha \approx 0,25$ ermittelt wurde. In der theoretischen Arbeit von Manson *et al.* [82] wurde eine Relation der Form $\omega \propto \Phi_{\text{in}}^{3/2}$ ohne Abhängigkeit von E hergeleitet. Eine Beziehung zwischen Beugungslinienbreite ω und Projektilgeschwindigkeit v bei gleicher Projektilenergie existiert nicht, da die Kurven für ^3He und ^4He den gleichen Verlauf besitzen (Abbildung 3.18b).

Um den Einfluss der thermischen Gitterschwingungen auf die Beugungslinienbreite direkt zu bestimmen, wurde die Proben temperatur T bei sonst gleichen Bedingungen variiert. Ein gleichzeitiger Betrieb der Heizung und des MCP-Detektors war nicht möglich. Die Probe wurde auf eine Temperatur gebracht, bei der eine Veränderung der jeweiligen Überstruktur ausgeschlossen ist und anschließend wurden während des Abkühlens kontinuierlich Streuverteilungen aufgenommen. Die Genauigkeit der Temperaturmessung bei einer sich ständig verändernden Proben temperatur ist begrenzt, aber die grobe Abhängigkeit der Beugungslinienbreite von T kann auf diese Weise bestimmt werden.

In Abbildung 3.19 ist die volle azimutale Halbwertsbreite als Funktion der Temperatur für zwei verschiedene Sauerstoffadsorbatüberstrukturen, zwei verschiedene Oxidfilme sowie für die saubere $\text{Mo}(112)$ -Metalloberfläche aufgetragen. Gestreut wurden in allen Fällen $E = 2 \text{ keV}$ He-Atome unter mehreren verschiedenen Einfallswinkeln Φ_{in} . Die Verläufe der Kurven sind sehr unterschiedlich. Während für die Metalloberfläche ω nahezu konstant bleibt, gibt es für $\text{p}(1 \times 2)\text{O}/\text{Mo}(112)$ einen steilen Anstieg ab $T \approx 500^\circ\text{C}$ und sonst einen stetigen Anstieg bei nicht zu kleinen Einfallswinkeln. Eine von Manson *et al.* [82] gefundene Abhängigkeit $\omega \propto T^{1/2}$ ist auszuschließen.

3.2.4.3 Theoretische Beschreibung

Bisher erfolgte die Beschreibung der Breiten der Beugungslinien durch Anpassung der Form und Breite einer Peakfunktion an das Experiment [32, 40, 58, 67, 75], durch Wellenpaketrechnungen [88], durch Berücksichtigung der Interferenz von zwei Einheitszellen $N = 2$ [105] oder durch theoretische Herleitung von Manson *et al.* mit Hilfe eines Debye-Modells [82]. Dabei wurden die thermischen Auslenkungen der Gitteratome räumlich mit einer Gaußverteilung korreliert. Für den Fall einer harten Wand führte dies in Eikonalnäherung zu einer Intensitätsverteilung bestehend aus einem Strukturfaktor und einem Gitterfaktor. Letzterer ist eine Summation von Gaußfunktionen an Positionen definiert durch die Laue- bzw. Braggbedingung. Die Breite der Gaußkurven ergibt sich direkt aus der Standardabweichung der Korrelationsfunktion und ist proportional zu $T^{1/2}\Phi_{\text{in}}^{3/2}$. Als Funktion des azimutalen Streuwinkels Ψ besteht keine Abhängigkeit der Breite von E .

Bei der Berücksichtigung von N Einheitszellen bei der Interferenz der möglichen Trajektorien nach Gleichung (3.30) ergibt sich in Analogie zur Beugung am Mehrfachspalt eine Gitterfunktion $|F|^2$ (Gleichung (3.31)) mit Maxima entsprechend der Bragg-Bedingung und abhängig von N kleinen Nebenmaxima (Abbildung 3.13d). Die Breite der Hauptmaxima beträgt

$$\omega_N \simeq \lambda_{\text{dB}} / (N d \cos \Psi). \quad (3.34)$$

Da eine diskrete Anzahl beitragender Einheitszellen unrealistisch erscheint, wurden die Interferenzbeiträge in Gleichung (3.30) abstandsabhängig mit einer gaußförmigen Korrelationsfunktion $K(L)$ gedämpft^{16,17}

$$\begin{aligned} I &= |A|_{\text{K}(L)}^2 \cdot |F|_{\text{K}(L)}^2 \\ |A|_{\text{K}(L)}^2 &= \sum_j \sum_{j'} \sqrt{\sigma_j \sigma_{j'}} \exp(i(\phi_j - \phi_{j'})) \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{y_j - y_{j'}}{L}\right)^2\right) \\ |F|_{\text{K}(L)}^2 &= \sum_{l=1}^N \sum_{l'=1}^N \exp\left(2\pi i \cdot d \cdot (l - l') \sin \Psi / \lambda\right) \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{y_l - y_{l'}}{L}\right)^2\right). \end{aligned} \quad (3.35)$$

Für $|F|^2$ entspricht dies qualitativ der Beschreibung von Manson *et al.* Es zeigte sich, dass die Korrelation getrennt für die Beiträge zu $|A|^2$ innerhalb der Einheitszelle und die Beiträge zu $|F|^2$ des periodischen Gitters zu erfolgen hat¹⁸. Die

¹⁶ Als Folge verschwinden die Zwischenmaxima in der Intensitätsverteilung, da die Fouriertransformation einer Rechteckfunktion (diskrete Anzahl von im gleichen Maße beitragenden Gitterpunkten) durch die Fouriertransformation einer Gaußkurve ersetzt wurde.

¹⁷ $\phi_j = \varphi_j - \nu_j \pi / 2$

¹⁸ Dies wurde in Manson *et al.* begründet mit einer Ausdehnung der Korrelationsfunktion deutlich größer als der Gitterabstand. Die Breite der resultierenden Gaußkurven deutet darauf hin, dass diese Annahme jedoch nicht erfüllt ist. Eine weitere Begründung könnte die prinzipielle Trennung der schnellen Parallel- und langsamen Senkrechtbewegung sein.

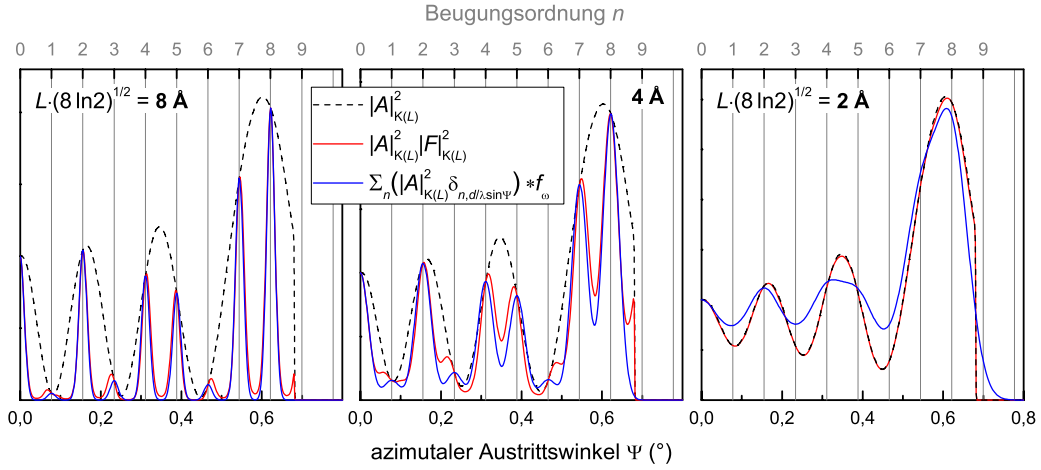


Abbildung 3.20: Simulierte Intensitätsverteilungen bei der Streuung von 2 keV ^3He -Atomen an $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ in $[01]$ -Richtung (siehe Abbildung 3.13). Die Interferenz der möglichen Pfade wurde abstandsabhängig mit einer gaußförmigen Korrelationsfunktion $K(L)$ der vollen Halbwertsbreiten 8, 4 und 2 Å gedämpft (Gleichung (3.35)). Die resultierende Strukturfunktion $|A|^2$ und Gesamtintensität I wird verglichen mit einer Superposition von Gaußkurven an den Positionen gemäß der Braggbedingung.

abstandsabhängige Interferenz der Beiträge innerhalb der Einheitszelle ermöglicht einen kontinuierlichen Übergang der Funktion der überzähligen Regenbögen $|A|_{K(L)}^2$ zu einer klassischen Streuverteilung, wenn die Breite L der Korrelationsfunktion gegen Null geht. In Abbildung 3.20 ist die nach Gleichung (3.35) simulierte Intensitätsverteilung $I(\Psi)$ mit einer roten Kurve und $|A(\Psi)|^2$ mit einer gestrichelten schwarzen Kurve für den im letzten Abschnitt diskutierten Fall der Streuung an einer $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ -Oberfläche dargestellt (vgl. Abbildung 3.13d). Während für eine Halbwertsbreite der Korrelationsfunktion von 8 Å die Beugungslinien deutlich getrennt sind und die Strukturfunktion nahezu unverändert ist, ergibt sich für 4 Å eine deutliche Verbreiterung der Beugungslinien. Für 2 Å wird die Reduktion der Oszillation der überzähligen Regenbögen sichtbar und Braggreflexe werden nicht mehr aufgelöst.

Bei genauerer Betrachtung der Intensitätsverteilung in Abbildung 3.20 für eine Halbwertsbreite der Korrelationsfunktion von 4 Å fällt eine Verschiebung einzelner Beugungslinien von den nach der Bragg-Bedingung zu erwartenden Positionen (graue Gitterlinien) auf (siehe auch Abbildung 5 in Ref. [105]). Zum Vergleich ist auch eine Superposition von Gaußkurven mit den Intensitäten $|A(\Psi = n\lambda/d)|_{K(L)}^2$ und angepasster Breite dargestellt (blaue Kurve). Die Ursache für die Verschiebungen ist die Multiplikation von Struktur- und Gitterfaktor als zwei kontinuierliche Funktionen. Dabei kann es auch zu einer Aufspaltung einzelner Beugungsreflexe kommen, wenn deren Position mit einem Minimum der Intensität der überzähligen

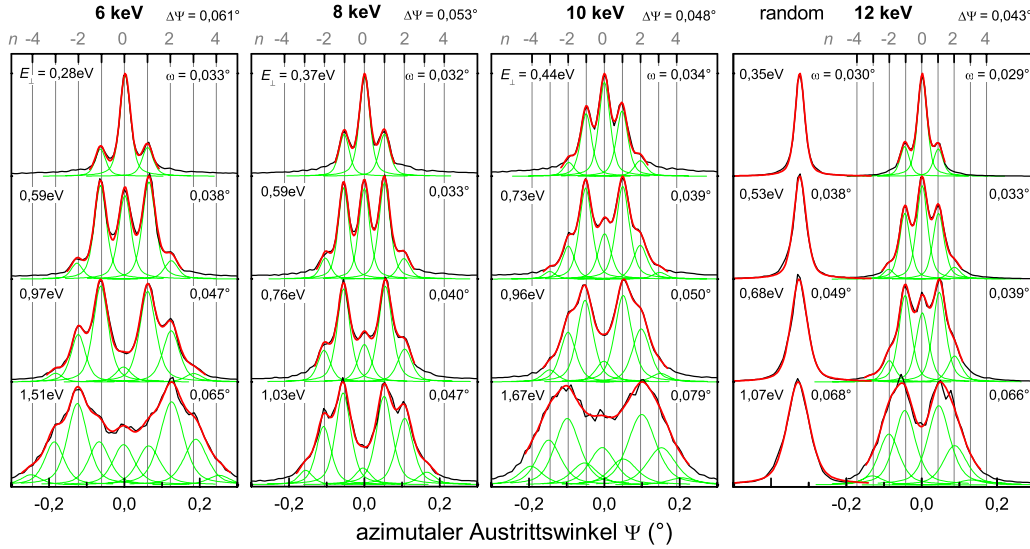


Abbildung 3.21: Projizierte Intensitätsverteilungen bei der Streuung von He-Atomen an $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ in $[21]$ - sowie random-Richtung (schwarze Kurven) und Anpassung einer Superposition (rot) von Voigtkurven (grün). Die dabei ermittelte Halbwertsbreite ω ist angegeben.

ligen Regenbögen zusammenfällt (siehe Ordnung $n = 1$)¹⁹. Um eine Verschiebung von Beugungslinien im Experiment beobachten zu können²⁰, müssen die Reflexe im Vergleich zur instrumentell bedingten Breite ω_0 deutlich verbreitert sein. Bei Erhöhung der Breite sowohl durch größere Senkrechtenergien (siehe Abbildung 3.21) als auch durch höhere Proben Temperaturen [106] konnte keine Verschiebung von Beugungslinien beobachtet werden.

Mit dem Ansatz der Verringerung der Anzahl beitragender Gitterpunkte bedingt durch thermische Gitterschwingungen – als eine Art verringerte Kohärenzlänge – kann eine Verbreiterung der Beugungslinien erzielt werden. Die nicht beobachtete Verschiebung oder Aufspaltung von Beugungslinien sowie die fehlende Abhängigkeit der Beugungslinienbreite $\omega \propto T^{1/2} \Phi_{\text{in}}^{3/2}$ sprechen gegen die Beschreibung von Manson *et al.* oder nach Gleichung (3.35) durch ein Produkt aus einer kontinuierlichen Struktur- und Gitterfunktion mit verbreiterten Beugungslinien

$$I = \left(|A(\Psi)|^2 \cdot |F(\Psi)|^2 \right) * f_{\omega_0}(\Psi). \quad (3.36)$$

Prinzipiell muss eine zusätzliche Verbreiterung durch die Breite, Divergenz und

¹⁹ Dieser Effekt sollte auch in Abbildung 2 von Manson *et al.* [82] deutlich sichtbar sein. Im Gegensatz zur angegebenen Formel (50) wurde offensichtlich eine Überlagerung von Gaußkurven mit den entsprechenden Breiten und Höhen verwendet.

²⁰ Eine Verschiebung kleiner Beugungslinien tritt auch durch Überlagerung mit benachbarten Ordnungen auf. Dieser Effekt wird jedoch durch Anpassung von Fitfunktionen korrigiert (siehe Abschnitt 2.2.2).

Energieschärfe des einlaufenden Atomstrahls, sowie die Detektorauflösung durch Faltung mit einer Instrumentenfunktion f_{ω_0} der Breite $\omega_0(\Delta\Phi_{\text{in}}, \Delta E, \dots)$ berücksichtigt werden²¹.

Neben der instrumentell bedingten Verbreiterung der Beugungslinien muss auch die Verbreiterung bei Erhöhung der Temperatur oder der Senkrechterenergie durch eine Faltung einer Peakfunktion der Breite $\omega_1(T, \Phi_{\text{in}}, E, \dots)$ mit den Intensitäten des Strukturfaktors an den Positionen gemäß der Braggbedingung beschrieben werden

$$I = \left(\sum_n |A(\Psi)|^2 \cdot \delta_{n, d \sin \Psi / \lambda} \right) * f_{\omega_1}(\Psi) * f_{\omega_0}(\Psi). \quad (3.37)$$

Die Verteilung von Delta-Funktionen stellt dabei nur den idealisierten Fall einer Gitterfunktion $|F|^2$ mit sehr schmalen Beugungslinien bei einer sehr großen Kohärenzlänge und Domänengröße dar [108].

Da in der Beugungslinienbreite keine Informationen zur atomaren Struktur der Einheitszelle enthalten sind, wurden sämtliche Simulationen in dieser Arbeit durch Interferenz nach Gleichung (3.20) (mit Glättung der klassischen Verteilung) und Faltung (Gleichung (3.37)) der resultierenden, diskreten Intensitäten der einzelnen Beugungsordnungen erzeugt. Die verwendete Peakfunktion wurde dabei an das Experiment angepasst.

3.3 Streuverteilungen-Triangulation

Für die klassische Regenbogenstreuung und die Beugung schneller Atom wird die Probe in der Regel exakt in Richtung eines niedrigindizierten Oberflächenkanals ausgerichtet. In Abbildung 3.8 wurden bereits Beugungsbilder bei einer azimuthalen Verdrehung um einen Winkel Γ bezüglich eines Kanals gezeigt. In Abbildung 3.22a sind klassische Streuverteilungen für gestreute 2 keV He-Atome an der $c(4 \times 2)$ -Sauerstoffüberstruktur auf Mo(112) für verschiedene Azimutwinkel dargestellt. Entlang einer niedrigindizierten Richtung (3) werden die Projektile an dem korrigierten Potential der Oberfläche seitlich abgelenkt und in der Detektorebene auf einen Halbkreis gestreut. Bis zu Winkeln von $\Gamma \sim 5^\circ$ (je nach Größe des Kanals) bleibt das Regime der axialen Gitterführung zunächst bestehen (2). Die Verdrehung des Targets führt zu einer Verschiebung und Vergrößerung des Kreisbogens der elastisch an den Atomketten gestreuten Teilchen (Abbildung 3.9). Mit weiter zunehmendem Γ reduziert sich die Korrugation des gemittelten Potentials und es findet ein Übergang zur planaren Oberflächengitterführung statt [11, 47]. Die Teilchen werden mit $\Phi_{\text{in}} = \Phi_{\text{out}}$ ohne seitliche Ablenkung gestreut (1). Man spricht dann von einer random-Verteilung, weil der Azimutwinkel für diesen Fall beliebig gewählt werden kann.

Die Aufnahme von Streuverteilungen ermöglicht die Identifikation von Richtungen von Oberflächenkanälen. Der Regenbogenwinkel gibt Aufschluss über die

²¹ Für ω_0 könnte in Analogie zur Beschreibung bei LEED formell eine Transferweite, als gedachte Kohärenzlänge bei perfektem Instrument, angegeben werden [107, 108].

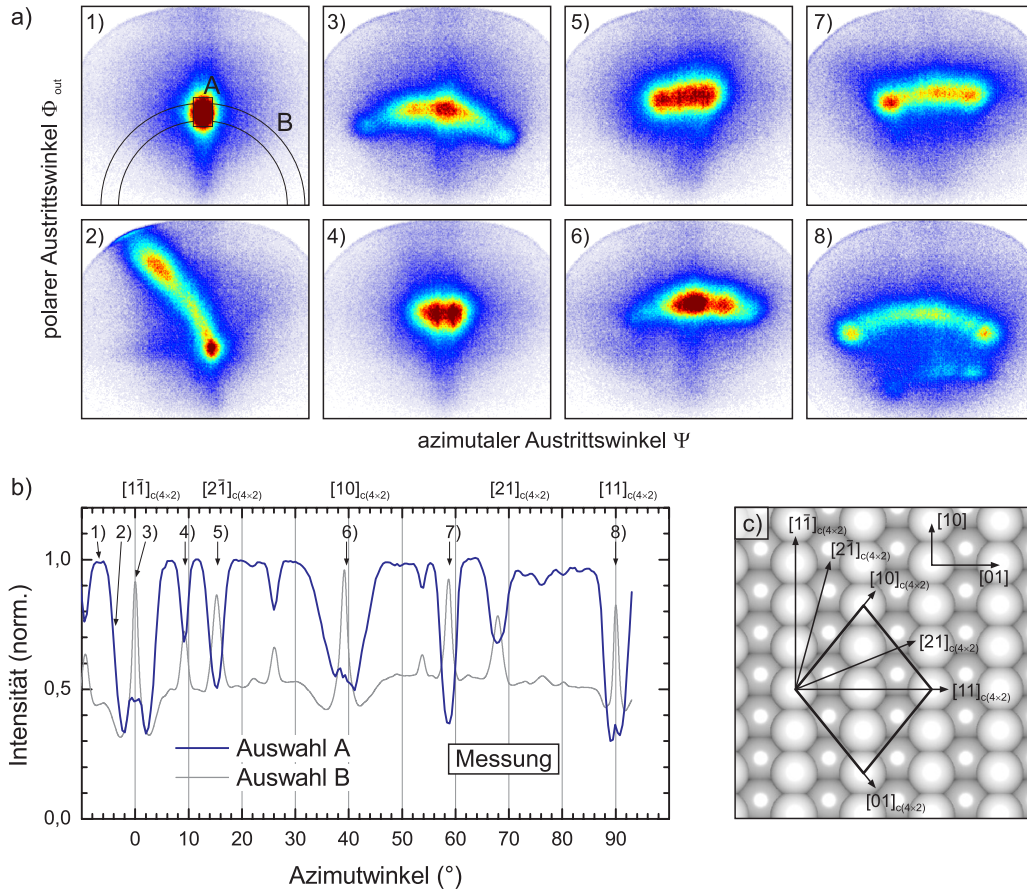


Abbildung 3.22: Messung der Streuverteilungs-Triangulation. a) Intensität gestreuter 2 keV He-Atome an $c(4 \times 2)\text{O}/\text{Mo}(112)$ für verschiedene azimutale Winkel. b) Für die Bereiche A und B extrahierte Intensität. c) $c(4 \times 2)$ -Einheitszelle mit den größten Oberflächenkanälen.

Breite der Kanäle. In dieser Arbeit wurde erstmalig diese Information für alle Oberflächenrichtungen auf eine sogenannte Triangulationskurve reduziert (Abbildung 3.22b). Wird die Intensität der spekular gestreuten Teilchen (Bereich A in Abbildung 3.22a) als Funktion des Azimutwinkels aufgetragen, so ergeben sich Einbrüche bei Oberflächenrichtungen, für die axiale Gitterführung und damit eine seitliche Aufstreuerung vorliegt. Die Breite und Tiefe des Intensitätsrückgangs ist verbunden mit dem Regenbogenwinkel der Streuverteilung.

Die Messung der Triangulationskurven erfolgte automatisiert durch Aufnahme und Speicherung der zweidimensionalen Streuverteilung. Nach einer Messzeit von etwa 10 s pro Richtung wurde die Probe durch einen Schrittmotor gesteuert um etwa $0,5^\circ$ weitergedreht. Die Erzeugung der Triangulationskurve aus den Messdaten erfolgte später durch ein Computerprogramm. Die Oberflächennormale der Probe muss möglichst genau zur Drehachse des Manipulators ausgerichtet werden. Dazu

besteht in zwei Richtungen eine Möglichkeit der Kippung des Targets. Dennoch ist eine perfekte Ausrichtung nicht möglich, sodass sich der Einfallswinkel bei der Drehung des Targets um wenige Zehntel Grad verändert ($\Phi_{\text{in}} = 1,2 - 1,4^\circ$ in Abbildung 3.22). Bei der Auswertung der Spekularintensität muss die resultierende Verschiebung der Streuverteilung ausgeglichen werden. Für sämtliche Streubilder wurde der Schwerpunkt der Verteilung bestimmt und der Verlauf als Funktion der y und z-Koordinaten in Abhängigkeit vom Azimutwinkel durch eine polynomische Funktion genähert. Die starken Abweichungen für Streuung entlang großer Oberflächenkanäle werden auf diese Weise ignoriert. In einem Bereich um die so bestimmte Position der spekularen Reflektion (A) wird dann die gesamte Intensität aufsummiert und als Funktion des Azimutwinkels aufgetragen. Die Reduktion des Signals wird durch Streuung in einen beliebigen Bereich außerhalb des Rechtecks bewirkt. Für manche Systeme konnte eine Steigerung der Auflösung erzielt werden, wenn ein Bereich um den unverschobenen Kreisbogen ohne den spekularen Teil gewählt wird (B). Die Triangulationskurve (graue Kurve) weist dann Maxima auf, wenn die Probe genau entlang von Oberflächenkanälen ausgerichtet ist und symmetrische Streuverteilungen vorliegen (siehe Streuung an FeO/Cu(001) im Abschnitt 7.5). Wird sichergestellt, dass die Streuung immer in den vom Channelplate erfassten Bereich geschieht, ist eine sehr effektive Normierung der Triangulationskurve mit der Gesamtzahl detektierter Teilchen möglich. Zusätzlich wurden die Kurven für die Bereiche A und B auf 1 normiert.

Die Reduktion auf eine Triangulationskurve hat den Vorteil, dass durch Vergleich mit einer simulierten Kurve eine leichte Überprüfung eines Modells für sämtliche Streurichtungen gleichzeitig möglich ist. Da es nur auf die Position und die relative Breite von Kanälen ankommt, spielt der genaue Regenbogenwinkel keine Rolle. Auch die Anforderungen an das Wechselwirkungspotential sind gering, weil es sich auf die Korrugation und damit den Regenbogenwinkel für alle Kanäle gleichermaßen auswirkt.

In Abbildung 3.23a sind die simulierten Streuverteilungen für die Streuung an einem Modell der $c(4 \times 2)$ -Sauerstoffüberstruktur (siehe Abschnitt 5.5.3) dargestellt. Für jeden Azimutwinkel im Abstand von $0,33^\circ$ wurden etwa 50 000 Trajektorien von He-Atomen simuliert und die Richtung am Endpunkt gespeichert. Für die Wechselwirkung mit der Oberfläche wurde ein modifiziertes OCB-Potential verwendet. Die thermischen Auslenkungen der Oberflächenatome von ihren Gitterplätzen wurden durch ein Debye-Modell beschrieben²². Die simulierten Streuverteilungen sind sehr ähnlich zu den gemessenen. Sie müssen nicht in allen Details übereinstimmen, da nur die Triangulationskurven verglichen werden und es nur auf die Position und relative Größe der Einbrüche für die verschiedenen Oberflächenrichtungen ankommt. Die Übereinstimmung der Kurven ist hier sehr gut. Zum Vergleich wurden in Abbildung 3.23b die Symmetriebreiten einer $c(4 \times 2)$ -Einheitszelle eingetragen. Wird die Einheitszelle nur aus einem Oberflächenatom gebildet, also z.B. für die unrekonstruierte Substratoberfläche, entspricht sie der

²² Details zur Simulation siehe folgender Abschnitt 3.4.2

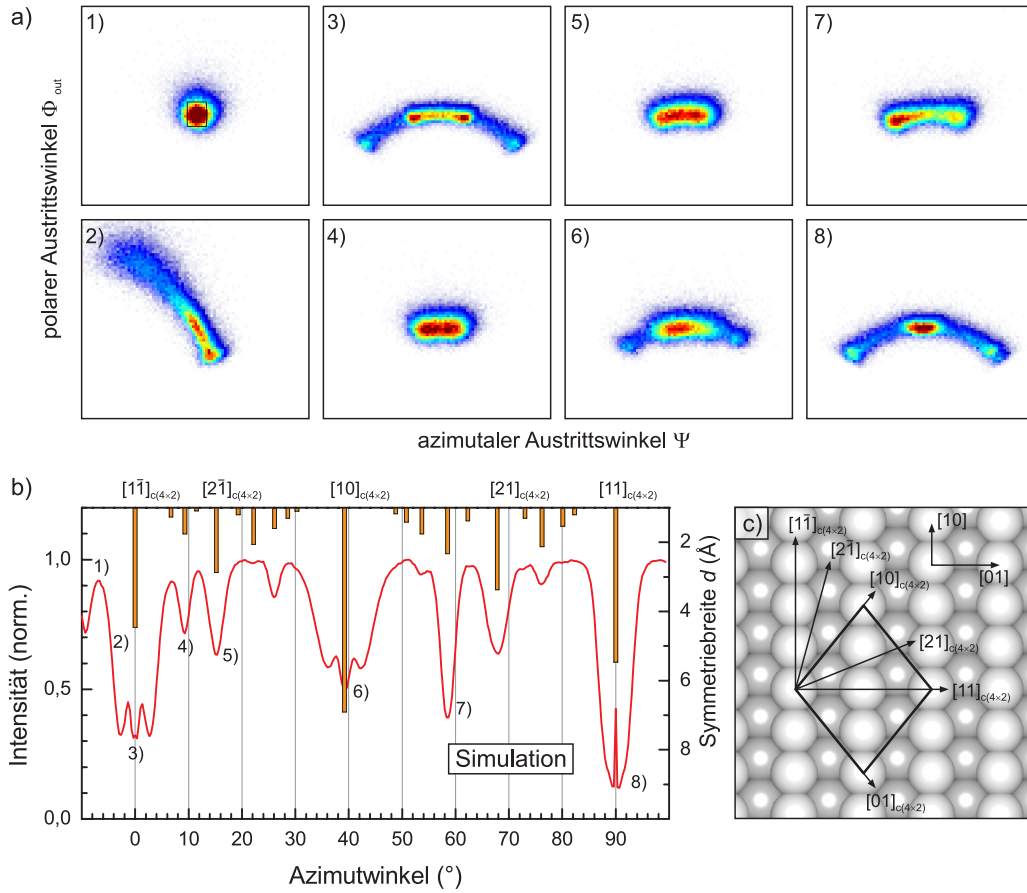


Abbildung 3.23: Simulation der Streuverteilungs-Triangulation. a) Intensität gestreuter 2 keV He-Atome am Strukturmodell der $c(4 \times 2)$ -Sauerstoffüberstruktur (Abschnitt 5.5.3) für verschiedene azimutale Winkel. b) Triangulationskurve der Spekularintensität (Kurve) sowie Symmetriebreiten (Balken) einer $c(4 \times 2)$ -Einheitszelle (c).

Kanalbreite zwischen den Ketten dieser Atome. Die Symmetriebreite wirkt sich dann direkt auf die Korrugation, den Regenbogenwinkel und damit auf die Tiefe und Breite der Dips in der Triangulationskurve aus. Gibt es mehrere Atome in der Einheitszelle, kann eine Aufstreuung durch axiale Gitterführung ebenfalls nur bei niedrigindizierten Richtungen der Oberflächeneinheitszelle auftreten. Dann kommt es in der Regel zu einer geänderten Rangfolge der Signale der Triangulationskurve, aus der auf die Atompositionen in der Einheitszelle geschlossen werden kann. In Abschnitt 7.5 wird die Verbindung zwischen der Triangulationskurve und dem LEED-Bild durch die Symmetriebreiten hergestellt werden.

Diese neue Form der Triangulationsmessung wurde hier genutzt um Strukturmodelle aufzustellen, zu überprüfen oder zu verbessern. Die Möglichkeiten der Methode müssen jedoch noch genauer untersucht werden, zum Beispiel durch Variati-

on des Einfallswinkels oder der Projektilenergie. In dieser Arbeit werden die Untersuchungen an O/Mo(112) (Abschnitt 5.5), an FeO/Cu(001) (Abschnitt 7.5) und an Alanin/Cu(110) (Abschnitt 8.4) präsentiert. Weiterhin erfolgten Messungen an TiO₂/Mo(112), in Zusammenarbeit mit E. Meyer an Au(111), V₂O₃/Au(111), Ru(0001) und O/Ru(0001) sowie von Dr. M. Busch an Sauerstoff- und Schwefeladsorbatstrukturen auf Fe(110) und Ni(110).

3.4 Ionenstrahltriangulation

Der Übergang von planarer zu axialer Oberflächengitterführung führt zu einer erhöhten Emission von Elektronen. Dies kann ebenfalls zur Identifizierung von Oberflächenkanälen und damit zur Bestimmung von Atompositionen genutzt werden.

3.4.1 Experiment

Bei der streifenden Streuung von Wasserstoffatomen mit Energien von einigen 10 keV erfolgt die ioneninduzierte Elektronenanregung durch binäre Stöße zwischen dem Projektil und den Elektronen des Festkörpers [11, 37]. Die Ursache für die Steigerung der Elektronenproduktionsraten bei Streuung entlang niedrigindizierter Oberflächenrichtungen ist nicht vollständig geklärt. Die ursprüngliche Annahme, dass die Gitterführung unter der ersten Atomlage und die damit verbundenen längeren Wegstrecken ursächlich sind [37, 109], kann nicht die alleinige Begründung sein. Für geringe Einfallswinkel oder kleine Oberflächenkanäle kommt es nicht zum Eindringen in den Kristall. Bereits die Annäherung an die Oberfläche in Bereiche höherer Elektronendichten bei der axialen Führung der Projektilen zwischen zwei Oberflächenatomketten führt zu einem Anstieg der Zahl emittierter Elektronen. Die Simulation der Elektronenemission (siehe nächster Abschnitt) offenbart die Komplexität der ablaufenden Prozesse.

Die einfachste Variante der Messung der Elektronenemission ist die Aufnahme des zum elektrisch isolierten Target fließenden Targetstroms [11, 15, 110, 111]. Entlang niedrig indizierter Oberflächenrichtungen gibt es einen Anstieg des Stroms um bis zu Faktor 3, wodurch Richtungen mit dichtgepackten Atomketten identifiziert werden können. Es zeigte sich, dass bereits eine Atomlage Mangan auf Cu(001) die Targetstromkurve deutlich veränderte. Dennoch bleiben Signale der Substratstruktur sichtbar, die insbesondere bei größerem Einfallswinkel die Targetstromkurve dominieren. Die Elektronenemission von tiefer in den Kristall eindringenden Projektilen ist nicht mehr ausschließlich von der zu untersuchenden Oberflächenstruktur abhängig und auch die Quantifizierung der Elektronenanregung und -emission ist schwer realisierbar [37, 38].

Eine neuere Variante der Ionenstrahltriangulation (IST) ermöglichte die Selektion nur an der Oberfläche gestreuter Projektilen [37, 112, 113]. Dabei wurde mittels eines Oberflächensperrschichtdetektors die Anzahl der pro Streueignis emittierten Elektronen gemessen (Abschnitt 2.2.1) [43]. Die Ereignisse werden

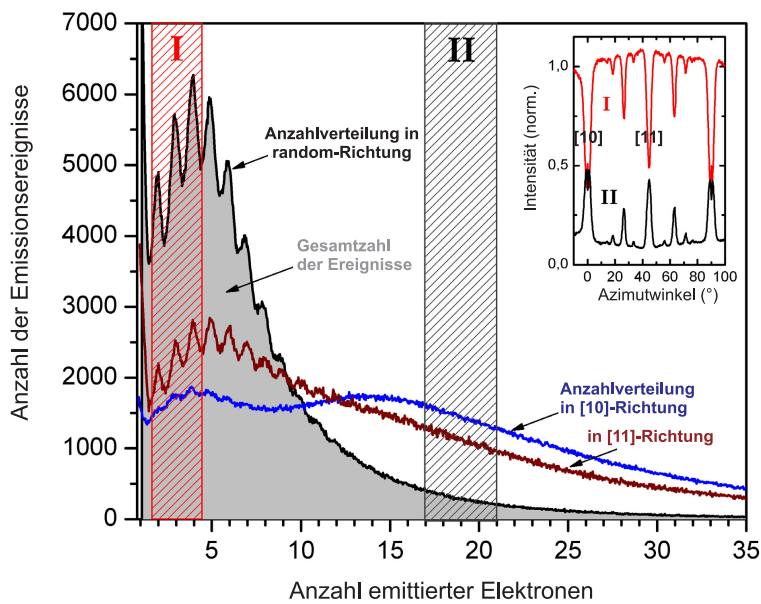


Abbildung 3.24: Anzahlverteilungen emittierter Elektronen für die Streuung von 29 keV H-Atomen an Cu(001) für verschiedene azimutale Einfallswinkel. Inset: Die zu den schraffierten Bereichen niedriger (I) bzw. hoher (II) Anzahl der pro Streuereignis emittierten Elektronen gehörenden Ereignisraten bei azimuthaler Drehung der Targets (aus [37]).

in ein Histogramm zu so genannten Elektronenanzahlverteilungen einsortiert. Sie weisen diskrete Maxima auf, die der jeweiligen Zahl emittierter Elektronen zugeordnet werden können²³. Die Häufigkeit der Ereignisse verschiedener Elektronenzahlen kann näherungsweise durch eine Poissonverteilung beschrieben werden. In Abbildung 3.24 sind Elektronenanzahlverteilungen für die Streuung von 29 keV H-Atomen an einer Cu(001)-Oberfläche in random-Richtung sowie entlang des [10] und [11]-Kanals gezeigt [37]. Entsprechend der höheren Zahl emittierter Elektronen verschiebt sich und verbreitert sich die Verteilung beim Übergang von planarer zu axialer Oberflächengitterführung nach rechts. Ein Diskriminator gestattet die Selektion der Ereignisse. Mit dem aktuellen Messaufbau können auch sämtliche Elektronenanzahlspektren gespeichert werden und das Setzen der Schwellen erfolgt nachträglich per Software. Dies gestattet eine individuelle Festlegung der Auswahlgrenzen und den Vergleich der Elektronenanzahlspektren von Messung und Simulation für alle azimutalen Richtungen. Für niedrige bzw. hohe Elektronenanzahlen (entsprechend der schraffierten Bereiche I und II) ist die azimutale Abhängigkeit (IST-Kurve) im Inset der Abbildung dargestellt. Die Triangulati-

²³ Der derzeit verwendete Sperrschichtdetektor weist eine Schutzschicht auf, die ihn unempfindlich gegenüber Licht macht. Dadurch wird jedoch die Auflösung reduziert, sodass keine einzelnen Peaks mehr sichtbar sind. Auf die Auswertung hat dies keinen Einfluss, weil die genaue Elektronenzahl nicht relevant ist und nur zwischen vielen oder wenigen emittierten Elektronen unterschieden werden muss.

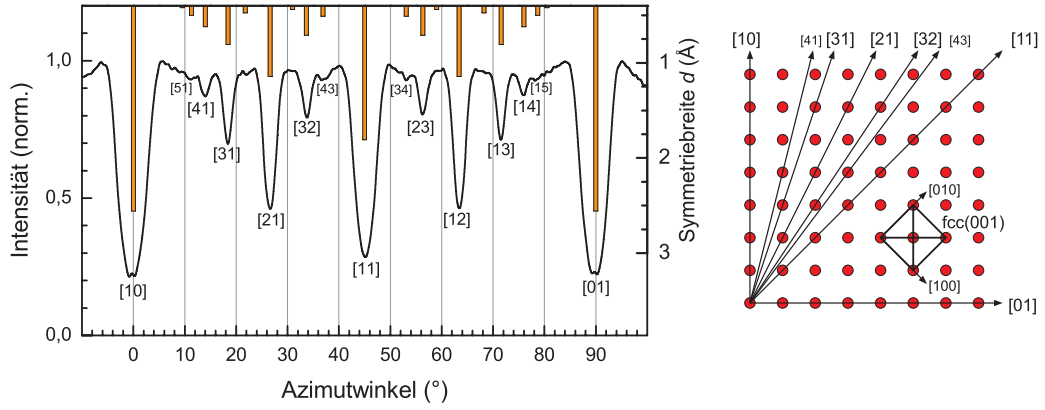


Abbildung 3.25: IST-Kurve (29 keV H-Atome $\Phi_{\text{in}} = 1,6^\circ$) für die saubere Cu(001)-Oberfläche. rechts: Die Richtungen der größten Kanäle einer einfach quadratischen Oberflächenstruktur. Die Peakpositionen der IST-Kurve stimmen exakt mit den geometrischen Winkeln der fcc(001)-Oberflächenrichtungen überein.

onskurve für 2–4 Elektronenereignisse (I) weist bei niedrigindizierten Oberflächenrichtungen Einbrüche auf, während sich für den Bereich II hoher Elektronenzahlen Maxima ergeben.

Die Position der Signale in den IST-Kurven ist durch die Winkel der Gitterrichtungen $[i\ j]$ definiert und kann für rechteckige Oberflächeneinheitszellen mit

$$\Gamma_{[i\ j]} = \begin{cases} \pi/2 & \text{für } i = 0 \\ \arctan\left(\frac{j \cdot a_2}{i \cdot a_1}\right) & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.38)$$

berechnet werden. Die Höhe der Peaks bzw. Dips hängt direkt mit der Breite der Kanäle zusammen. In der IST-Kurve bei Streuung an Cu(001) in Abbildung 3.25 können eine Vielzahl an Einbrüchen des Anteils niedriger Elektronenzahlen ausgemacht werden. Die azimutalen Winkel entsprechen den niedrigindizierten Richtungen der einfach quadratischen Atomanordnung einer fcc(001)-Oberfläche entsprechend Gleichung 3.38. Zusätzlich sind die Symmetriebreiten der Einheitszelle nach Gleichung 3.11 durch senkrechte Balken für die jeweiligen Oberflächenrichtungen abgebildet. Befindet sich nur ein Atom in der Einheitszelle, wie üblich bei unrekonstruierten Substratoberflächen, entsprechen sie dem geometrischen Abstand der Atomketten. Dieser bestimmt die Wahrscheinlichkeit des Eindringens unter die erste Atomlage oder das Maß der Annäherung an die Oberfläche in Bereiche höherer Elektronendichten und damit die Größe des Signals der IST-Kurve. Dementsprechend stimmen die Rangfolge und relativen Intensitäten der Dips der IST-Kurve mit den Kanalbreiten überein. Dies gilt auch für die Targetstromkurven, jedoch zeigen vergleichende Messungen an 1 ML Mn/Cu(001) in [16, 37] den wesentlichen Vorteil der Aufnahme von Elektronenanzahlspektren auf. In den dort gezeigten IST-Kurven ist der stark ausgeprägte [11]-Kanal des Cu-

Substrats vollständig verschwunden, wenn niedrige Elektronenzahlen selektiert werden. Für Ereignisse mit vielen emittierten Elektronen ist die Kurve genau wie bei der Targetstrommessung deutlich durch die Atomanordnung der tieferen Cu(001)-Oberfläche beeinflusst.

Neben der enormen Oberflächensensitivität der Methode gibt es weitere Vorteile im Vergleich zur Targetstrommessung und zu anderen Messmethoden [16, 37]. Bei rauen Oberflächen führt die Kollision der Projektile mit individuellen Oberflächenatomen zu einer hohen Zahl emittierter (Sekundär-)Elektronen. Da nur Ereignisse mit geringen Elektronenzahlen ausgewertet werden, beschränkt sich die Information auf gut geordnete Bereiche der Oberfläche. Dadurch reduziert sich die Höhe der Signale relativ zur Intensität in random-Richtung, aber die Oberflächenkanäle können weiterhin identifiziert werden.

Da die mittlere Zahl emittierter Elektronen pro gestreutem H-Atom deutlich größer als 1 ist und die Elektronen sehr effizient detektiert werden, wird auch jedes Streueignis erfasst. Durch die Bestimmung der Zahl aller Emissionsergebnisse – die Fläche unter der Elektronenanzahlverteilung (Abbildung 3.24) – ist eine äußerst wirkungsvolle Normierung der IST-Kurven möglich. Damit sind kaum Anforderungen an die Strahlstabilität zu stellen. Weiterer Vorteil gegenüber der Targetstrommessung sind die extrem geringen Teilchenströme von einigen 10^4 Atomen pro Sekunde. Dadurch kann eine strukturelle Beeinflussung sensibler Oberflächenstrukturen vermieden werden.

3.4.2 Simulation

Bei der Simulation der Trajektorien wird das Anfangswertproblem der Newtonschen Differentialgleichung durch einen Runge-Kutta Algorithmus der vierten Ordnung [114] numerisch gelöst. Verwendet wurde dazu ein von S. Wethekam in C geschriebener Programmcode [39], der von D. Blauth [42] und dem Autor dieser Arbeit modifiziert und erweitert wurde. Im Gegensatz zur Simulation der klassischen Regenbögen oder der Beugung schneller Atome erfolgt hier keine Mittelung des Potentials, sondern die Trajektorien werden dreidimensional berechnet. Dies ermöglicht auch eine thermische Auslenkung der Atome von ihren Gitterplätzen nach dem Debye-Modell. Die Oberflächen-Debye-Temperaturen wurden [115] entnommen. Als Wechselwirkungspotential wurde das von O'Connor und Biersack modifizierte Molière-Potential [49, 51] (siehe Abschnitt 3.1.1) verwendet. Für die höheren Projektilenergien von etwa $E = 30$ keV ist die Superposition dieses Paarpotentials über alle Targetatome ausreichend für die Beschreibung der Wechselwirkung.

Eine Methode der Erstellung von Triangulationskurven ist die Selektion von Trajektorien nach dem sogenannten Eindringkriterium [37, 113]. Dabei wird der Anteil der Projektile, die nicht unter eine bestimmte Grenze unterhalb der obersten Atomlage vordringen, gezählt und als Funktion des Azimutwinkels dargestellt. Für die saubere Cu(001)-Oberfläche sowie ultradünne Mn- und Fe-Schichten konnten IST-Kurven in guter Übereinstimmung mit dem Experiment erzeugt und

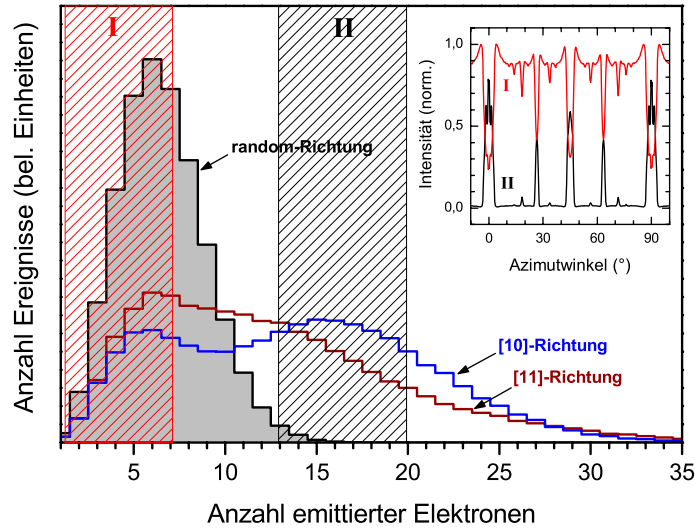


Abbildung 3.26: Simulierte Elektronenanzahlverteilungen und IST-Kurven für die Bereiche I und II für die Streuung von 29 keV H-Atome mit $\Phi_{\text{in}} = 1,6^\circ$ an Cu(001) analog zur Messung in Abbildung 3.24.

Strukturmodelle aufgestellt werden [16, 37, 112, 113, 116]. Diese Vorgehensweise beruht auf der Annahme, dass die erhöhte Elektronenzahl durch Gitterführung in tieferen Schichten verursacht wird. Dies ist jedoch nur für hohe Einfallswinkel und relativ offene Strukturen mit klar definiertem Abstand zwischen der ersten und zweiten Atomlage gegeben. Für geringe Einfallswinkel oder Streuung an Adsorbat- oder Oxidstrukturen kommt es nicht zum Eindringen der Projektile und dennoch zu Ereignissen mit relativ hoher Elektronenemission. Hier ist eine Modellierung der Anregung und Emission von Festkörperelektronen notwendig.

Jedem Atom des Kristalls wird eine dreidimensionale, gaußförmig abnehmende Elektronendichteverteilung zugeordnet. Zusätzlich kann im Festkörper eine konstante Dichte angenommen werden, die vor der Oberfläche ähnlich dem Verlauf einer Fermi-Verteilung auf Null abnimmt. An jedem Punkt der Trajektorie wird durch Vergleich einer Zufallszahl mit einer Anregungswahrscheinlichkeit, die proportional zur lokalen Elektronendichte ist, das Auftreten eines binären Stoßes des Projektils mit einem Elektron simuliert. Ist dies der Fall, wird durch Vergleich einer weiteren Zufallszahl mit einer Emissionswahrscheinlichkeit entschieden, ob das Elektron den Festkörper verlässt. Die Wahrscheinlichkeit für die Emission wird dabei als exponentiell mit der Tiefe der Projektilposition unter der Oberfläche angenommen. Durch Summation der Zahl pro Trajektorie emittierter Elektronen können für eine Vielzahl an Projektile ($10^3 - 10^4$ pro azimuthaler Streurichtung) Elektronenanzahlverteilungen erstellt werden. Der Proportionalitätsfaktor zwischen Anregungswahrscheinlichkeit und lokaler Elektronendichte wird so gewählt, dass realistische mittlere Elektronenzahlen erreicht werden. Da die Berechnung der Bahn der Teilchen aufwendiger als die Monte-Carlo-Simulation der

Elektronenemission ist, werden für jede Trajektorie zehn verschiedene Emissionsereignisse simuliert. In Abbildung 3.26 sind Elektronenanzahlverteilungen für die Streuung an Cu(001) für die random-Richtung sowie den [10]- und [11]-Kanal dargestellt. Durch die Anpassung der verschiedenen Parameter für die Elektronendichteverteilung und -emission konnte eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Verteilungen in Abbildung 3.24 erzielt werden. Auch die resultierenden IST-Kurven stimmen mit der Messung überein. Der Auswahlbereich hoher Elektronenzahlen wurde dabei im Vergleich zur Messung zu kleineren Werten verschoben, da die Ausläufer der Verteilungen bereits bei kleineren Elektronenzahlen verschwinden. Die Ursache ist möglicherweise auch die Vernachlässigung der Produktion von Sekundärelektronen.

Dieses Modell der Elektronenemission beinhaltet eine Vielzahl an Parametern²⁴, die nicht bekannt sind und empirisch angepasst werden müssen. Die Verwendung einer mittels DFT berechneten Elektronendichteverteilung der Valenzelektronen für die Oberfläche einer O/Mo(112)-Überstruktur führte zu keinen befriedigenden Ergebnissen. Ein wichtiges Kriterium für die Modellierung der Elektronendichteverteilung ist die mittlere Anzahl emittierter Elektronen in random-Richtung bei verschiedenen Einfallswinkeln. Bei der Streuung an 1 ML SiO₂/Mo(112) weist sie beispielsweise ein Minimum für einen Einfallswinkel von $\Phi_{\text{in}} = 1,3^\circ$ auf. Bei kleineren Winkeln ist zwar die Annäherung an die Oberfläche geringer, aber die Länge der Trajektorien in den Ausläufern der Elektronenverteilung ist größer. Für größere Einfallswinkel werden Bereiche höherer Elektronendichte passiert. Diese Abhängigkeit konnte auch für die Simulation erreicht werden.

Die simulierte IST-Kurve im Inset der Abbildung 3.26 weist direkt neben Richtungen großer Oberflächenkanäle Maxima auf, die einer zusätzlichen Reduktion der Elektronenemissionen im Vergleich zur random-Richtung entsprechen. Dies wird teilweise auch in Messungen beobachtet (siehe Abbildung 3.25 und 5.14), jedoch meist erst bei größeren Einfallswinkeln. Das relativ starke Wechselwirkungspotential bei Streuung nahezu parallel einer dichtgepackten Atomkette führt zu kürzeren Trajektorien in Oberflächennähe und damit zu einer Reduktion der Elektronenemission. Um diesen in der Simulation zu deutlich ausgeprägten Effekt abzuschwächen, muss eine relativ schnell abfallende Elektronendichte um die Oberflächenatome angenommen werden. Um den Einbruch der IST-Kurve entlang niedrigindizierter Richtungen zu reproduzieren, muss jedoch auch zwischen den Atomen eine ausreichend hohe Elektronendichte vorliegen. Die Suche nach geeigneten Parametern, um wenigstens für ein System die Details der Peaks der IST-Kurve für verschiedene Einfallswinkel zu beschreiben, ist sehr aufwändig und gelingt nicht immer. Eine genaue Analyse der Elektronenanzahlverteilungen für verschiedene Richtungen und ggf. Einfallswinkel könnte aber neue Informationen über die Elektronenverteilung im Kristall und die Prozesse bei der Elektronene-

²⁴ Variiert wurde die Größe und der Abfall der Dichteverteilung für jede Atomsorte der Oberfläche, die z-Position und Höhe der ähnlich einem Jellium-Modell beschriebenen Elektronendichte sowie die Position und der Abfall der Austrittswahrscheinlichkeit der Elektronen. Weiterhin besteht teilweise die Notwendigkeit der Modifikation des OCB-Wechselwirkungspotentials.

mission bei der Atomstreuung liefern. Die koinzidente Messung der Richtung der gestreuten Teilchen mit einem ortsauflösenden MCP-Detektor würde dabei die Kontrolle der simulierten Trajektorien ermöglichen.

Die Auswirkung der Parameter der Elektronenemission auf die für die Strukturanalyse relevante Position und relative Intensität der Signale in der IST-Kurve ist jedoch gering. Durch Vergleich von Messung und Simulation kann die Position von Oberflächenatomen mit einer hohen Genauigkeit von teilweise weniger als $0,1 \text{ \AA}$ bestimmt werden. Für die Streuung an $1 \text{ ML SiO}_2/\text{Mo}(112)$ wird gezeigt werden, dass durch die Variation des Einfallswinkels Informationen aus unterschiedlichen Tiefenbereichen gewonnen werden können. Die Informationstiefe ist dabei aber auf etwa 1 \AA beschränkt.

Kapitel 4

SiO₂/Mo(112)

Siliziumdioxid (SiO₂) existiert in der Natur sowohl in kristalliner als auch in amorpher Form. In beiden Fällen ist ein Siliziumatom an vier Sauerstoffatome gebunden. Sie bilden zusammen SiO₄-Tetraeder, deren O-Eckatome die Verbindung zu benachbarten Tetraedern herstellen. Innerhalb der Tetraeder beträgt der O–Si–O Bindungswinkel 109°. α -Quartz, die kristalline Form von SiO₂ bei Temperaturen unter 573°C, besitzt ein trigonales Kristallsystem mit einem Si–O–Si-Winkel von 144° und einem Si–O-Abstand von 1,61 Å [117]. Für höhere Temperaturen existieren weitere Phasen mit anderen Kristallsystemen und dementsprechend anderen Bindungswinkeln und Atomabständen.

Siliziumdioxid ist als Isolations- und Passivierungsmaterial in elektronischen Bauteilen von großer Bedeutung in der Halbleiterindustrie [118]. In der chemischen Industrie dient es bei der heterogenen Katalyse als Trägermaterial für Metallkatalysatoren [3]. Sowohl für technologische Anwendungen als auch für die Untersuchung der Eigenschaften und Prozesse an der SiO₂-Oberfläche werden Oxidfilme epitaktisch auf Einkristallen aufgedampft. Durch die Verwendung von ultradünnen kristallinen Filmen wird zum einen die Komplexität reduziert, zum anderen ermöglichen sie auf Metallsubstraten die Anwendung von Methoden der Oberflächenphysik, die elektrische Leitfähigkeit der Probe benötigen.

4.1 Bisherige Untersuchungen

Die erste Präparation wohlgeordneter Siliziumdioxidfilme gelang Schroeder *et al.* [119–122] auf einem Mo(112)-Kristall. Seitdem wurde eine Vielzahl an Untersuchungen mit den unterschiedlichsten Messmethoden und theoretischen Berechnungen durchgeführt, um die atomare Anordnung der Schicht zu bestimmen [26, 122–134].

LEED-Messungen zeigen scharf definierte $c(2 \times 2)$ Überstrukturreflexe bezüglich des Mo(112) Substrats, wobei eine Verbreiterung der Spots in $[\bar{1}\bar{1}1]$ -Richtung auf Antiphasendomängengrenzen hindeuten [121, 122]. Aus AES- und XPS-Messungen wurde auf eine Schichtdicke von 5 – 8 Å geschlossen [119] und die ersten Strukturmodelle gingen noch von einer Dicke von 3 ML SiO₂ aus [122, 123]. Spätere Untersuchungen ergaben eine Dicke von 3 Å [124]. Im Weiteren kristallisierten sich zwei verschiedene Modelle für 1 ML SiO₂/Mo(112) heraus.

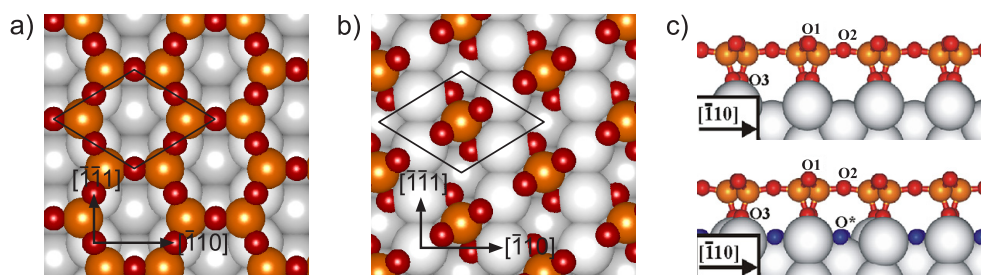


Abbildung 4.1: Draufsicht der Strukturmodelle für 1 ML SiO₂/Mo(112) a) network- und b) cluster-Modell. c) Seitenansicht der Sauerstoff-armen (oben) und der Sauerstoff-reichen (unten) Variante des network-Modells (aus [132]). Sauerstoff ist durch rote (und blaue), Silizium durch orangene und Molybdän durch graue Kugeln illustriert.

Das wabenförmige „2D-network“-Modell wird durch SiO₄-Tetraeder gebildet, wobei drei der Sauerstoff-Eckatome Teil der benachbarten Tetraeder sind und das vierte Sauerstoffatom die Verbindung zum Molybdänsubstrat herstellt. Dies führt zu einer SiO_{2,5} Stöchiometrie des Films. Dieses Modell wurde aus STM-Untersuchungen [126] und unabhängig davon aus DFT-Rechnungen [125] abgeleitet und wird von den Gruppen um H.-J. Freund, G. Pacchioni, J. Sauer und M. Scheffler unterstützt [31, 125, 126, 129–132]. Das zweite diskutierte Modell („SiO₄ cluster“) besteht aus isolierten SiO₄-Tetraedern, wobei jedes Sauerstoff-Eckatom an Mo-Atome gebunden ist und somit keine Si–O–Si-Verbindung existiert. Dieses Modell wurde von der Gruppe um D. W. Goodman aus HREELS-Messungen abgeleitet [124] und wird weiterhin von I. N. Yakovkin unterstützt [26, 124, 127, 128, 133, 134]. Die beiden Modelle sind in Abbildung 4.1 gegenübergestellt. Weiterhin wird bei Präparationsprozeduren mit hohem Sauerstoff-Partialdruck (siehe folgender Abschnitt 4.2) die Ausbildung einer O-reichen Phase des network-Modells angenommen [130, 132]. Zusätzlicher Sauerstoff ist dabei unterhalb der SiO₂-Schicht ausschließlich an Mo-Atome gebunden (Abbildung 4.1c unten).

Zur Untersuchung der stöchiometrischen Zusammensetzung und der Oxidations- und Bindungszustände wurden Messungen der Photoelektronenspektroskopie (PES) durchgeführt (Abbildung 4.2a und b). Im Bereich der Rumpfelektronen (XPS) wurde eine Aufspaltung des O 1s-Zustands beobachtet [119, 126, 132]. Die zwei verschiedenen Bindungsenergien bei 532,5 eV und 531,3 eV wurden den beiden Bindungstypen Si–O–Si bzw. Si–O–Mo zugeordnet und sprechen damit gegen das cluster-Modell. Dies wird bestätigt durch Berechnungen der Verschiebung der O-Kernniveaus von 1,3 eV für das network-Modell, wohingegen für das cluster-Modell drei verschiedene Zustände sichtbar sein müssten [129]. Neuere Messungen mit Synchrotronstrahlen zeigen für eine Detektion der Photoelektronen unter sehr flachem Winkel und damit höherer Oberflächensensitivität eine deutliche Reduktion des Signals bei 531,3 eV [132] (Abbildung 4.2a). Dies wurde mit der im network-Modell tiefer unter der Oberfläche liegenden Si–O–Mo Bindung begrün-

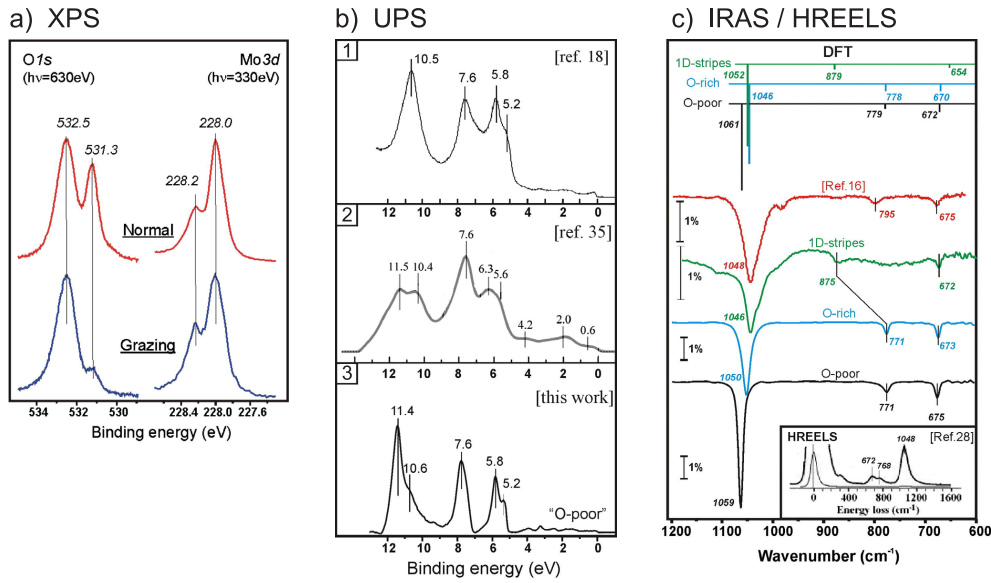


Abbildung 4.2: XPS, UPS, IRAS und HREELS-Messungen an $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$. Die Abbildungen sind Kaya *et al.* [132] entnommen. Die Daten stammen von a) XPS [132], b) UPS 1 [122], 2 [127], 3 [132], c) IRAS DFT-Berechnung und Messung [122, 129, 130, 135], HREELS [124]

det. Die relativen Anteile der Intensität der beiden O-Species 3:2 stimmen mit der Anzahl der Bindungstypen beim network-Modell überein [129, 130, 132]. Eine weitere Linie bei 530,6 eV bei Präparationsmethoden mit hohem Sauerstoffpartialdruck wurde mit dem O-reichen network-Modell begründet [130].

Für den Bereich der Valenzelektronen zeigen UPS-Untersuchungen eine hohe Zustandsdichte für 4 – 9 eV (ungebundene O 2p-Zustände) und 10 – 12 eV (hybridisierte O 2p-Si 3s,3p-Zustände) [122, 127, 132]. Die beiden Bänder bei etwa 10,5 und 11,5 eV werden übereinstimmend Si–O–Mo bzw. Si–O–Si Bindungen zugeordnet. Chen *et al.* [127] wertet die bei geringen Bedeckungen fehlende Linie bei 11,5 eV als Beleg für die Abwesenheit von Si–O–Si Bindungen und damit für das cluster-Modell. Dies wurde bereits von Schroeder *et al.* [122] beobachtet, jedoch später von Kaya *et al.* [132] begründet mit einer geringeren Ordnung der Filme dieser Messungen sowie mit hohen Sauerstoffdrücken während der Präparation (Sauerstoff-reich). Neuere Messungen an der Sauerstoff-armen Schicht (Abbildung 4.2 b 3) zeigen eine hohe Zustandsdichte bei 11,4 eV (Si–O–Si) bei gleichzeitig schmalen Energiebändern und damit hohe kristalline Ordnung. Die Aufspaltung der ungebundenen O 2p Orbitale im Bereich 4 – 9 eV kann sowohl mit dem cluster- als auch mit dem network-Modell begründet werden [132].

Die schwingungsspektroskopischen Messungen mittels IRAS [122, 126, 127, 130, 135] und HREELS [124] zeigen übereinstimmende Signaturen (Abbildung 4.2c), wurden jedoch auf unterschiedliche Weise interpretiert [26, 123–126, 128, 130–134]. Für anfänglich höhere Bedeckungen einer ungeordneten Schicht werden

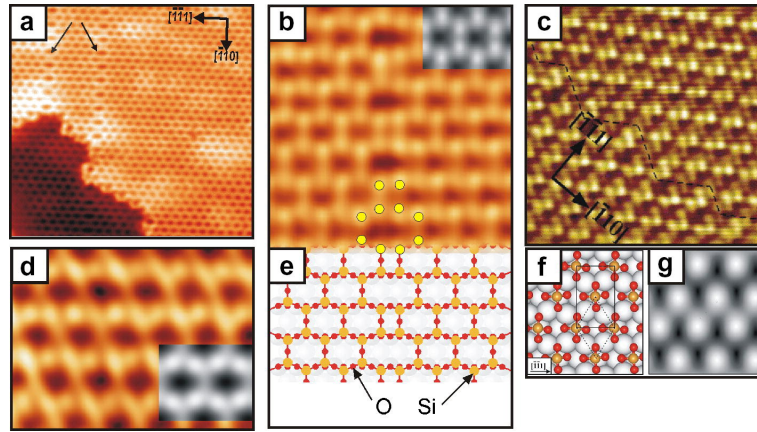


Abbildung 4.3: STM-Messungen, -Simulationen (in Graustufen) und Modelle für SiO₂/Mo(112) (aus [132]). Daten von Todorova *et al.* [129] (a,b,d,e) und von Chen *et al.* [133] (c). DFT-optimiertes cluster-Modell (f) und DFT-Simulation (g) von Todorova *et al.* [129].

Schwingungsfrequenzen bei etwa 1150 cm^{-1} beobachtet und asymmetrischen Si–O–Si Moden zugeordnet [122, 127]. Für eine gut geordnete, eine Atomlage dicke Schicht verschwindet dieses Signal vollständig [122, 124, 126, 127, 130, 135]. Dies wird von der Gruppe um Goodman als eindeutiges Zeichen für fehlende Si–O–Si Bindungen und damit gegen das network-Modell angesehen [26, 124, 127, 133, 134]. Bei der geordneten Schicht wird ein schmales Band bei etwa 1050 cm^{-1} beobachtet und einer asymmetrischen Si–O–Mo Schwingung zugeordnet. Der von Yakovkin [128] für das cluster-Modell berechnete Wert ist damit in sehr guter Übereinstimmung. Giordano *et al.* [131] und Kaya *et al.* [132] sprechen der verwendeten Methode und den Annahmen jedoch die Eignung ab und betrachten das Ergebnis als rein zufällig. Das fehlende Band bei etwa 1150 cm^{-1} wird durch Auswahlregeln der Schwingungsmoden für die cmm-Symmetrie des network-Modells begründet [132]. Die theoretischen Berechnungen für das network-Modell reproduzieren die intensive Mode bei etwa 1050 cm^{-1} , aber auch die Frequenzen kleinerer Signale sowohl für die Sauerstoff-arme als auch für die Sauerstoff-reiche Variante [125, 129, 130] (Abbildung 4.2c).

Messungen durch Rastertunnelmikroskopie (STM) mit atomarer Auflösung deuten auf eine wabenförmige Anordnung der Oberflächenatome hin und führten zur Aufstellung des network-Modells [126]. Die mittels LEED vorhergesagten Antiphasendomängengrenzen waren auch in den STM-Aufnahmen sichtbar (Abbildung 4.3a,b) und das network-Modell konnte diese Liniendefekte erklären (e). Simulationen der STM-Bilder für verschiedene Tunnelbedingungen zeigen eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit dem Experiment [129, 130]. STM-Messungen von Chen *et al.* [133] zeigten völlig andere Signaturen (c). Sie wurden als Beleg für das cluster-Modell in einer leicht modifizierten Form gesehen. Kaya *et al.* [132] vermuten jedoch Abbildungsfehler durch die Tunnelspitze sowie eine Beeinflus-

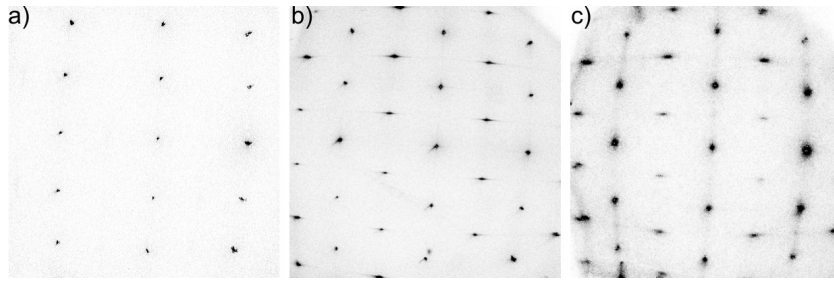


Abbildung 4.4: LEED-Messungen mit $E = 100 \text{ eV}$ an a) Mo(112), b) 1,2 ML $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ und c) 1 ML Si/Mo(112) oxidiert.

sung durch tieferliegende Sauerstoffatome der O-reichen Schicht. Die Simulation der STM-Bilder für ein DFT-optimiertes cluster-Modell (f) von Todorova *et al.* [129] zeigt einzelne Spots für jeden SiO_4 -Cluster (g) im Widerspruch zur Messung von Chen *et al.* (c).

Die ersten DFT-Berechnungen zur Stabilität verschiedener Modell wurden für dickere Schichten durchgeführt [123]. Für das stabilste Modell ergab sich jedoch keine gute Übereinstimmung mit dem Experiment [123, 129, 132]. Rechnungen von Yakovkin favorisieren das cluster-Modell [128], jedoch wurden nur isolierte SiO_2 und SiO_4 Cluster berücksichtigt. DFT-Berechnungen von Giordano *et al.* [133] führten zu einem Modell mit wabenförmiger Atomanordnung entsprechend des network-Modells und dem Ausschluss des cluster-Modells. Unabhängig davon stellten die Gruppen um Freund und Sauer [129, 130] in einer kombinierten experimentellen und theoretischen Arbeit das network-Modell auf und demonstrierten die im Vergleich zum cluster-Modell höhere thermodynamische Stabilität. Der formale Energiegewinn zur Bildung der jeweiligen Modelle ist dabei am größten für das cluster-Modell, was von Chen *et al.* als Beleg für das selbige angesehen wird [26, 134]. Unter der Berücksichtigung des chemischen O-Potentials ist jedoch unter experimentell relevanten Bedingungen von O_2 -Druck und Temperatur das network-Modell thermodynamisch am stabilsten. Dies gilt im noch stärkeren Maß für das Sauerstoff-reiche Modell [130].

Weiterhin wurden NEXAFS-Messungen durchgeführt [132]. Die berechneten Zustandsdichten zeigen eine gute Übereinstimmung für das network-Modell und deutliche Abweichungen für das cluster-Modell.

4.2 Präparation

Die anfängliche Präparation des Molybdän-Kristalls zur Glättung der Oberfläche erfolgte durch viele Zyklen streifenden Sputterns mit 25 keV Argon-Ionen und Ausheilen bei $T = 1700^\circ\text{C}$. Da dabei Kohlenstoff aus dem Volumen an die Oberfläche segregiert, wurde anfänglich vor Messungen in $p = 10^{-7}$ mbar Sauerstoffatmosphäre bei $T = 600^\circ\text{C}$ ausgeheilt und anschließend das Target kurz bis $T = 1600^\circ\text{C}$ geheizt. Nach einiger Zeit war dies nicht mehr notwendig und die

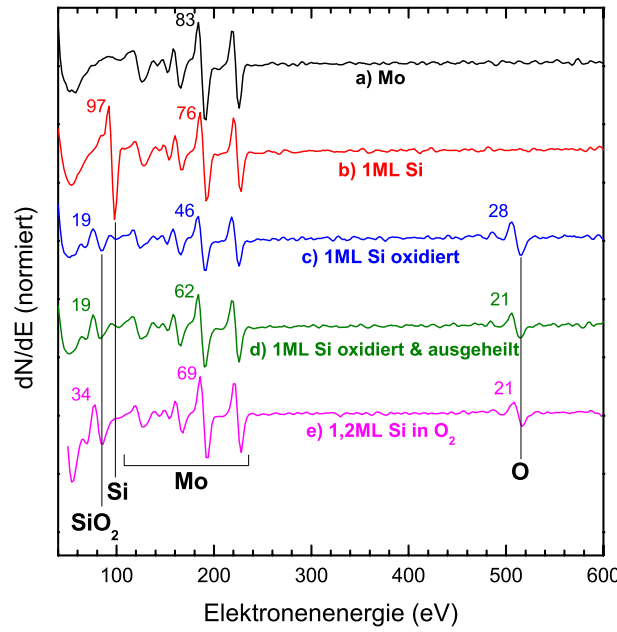


Abbildung 4.5: Differenzierte Auger-Elektronen-Spektren (Primärenergie $E_0 = 2,5$ keV) von a) Mo(112), b) 1 ML Si/Mo(112) bei RT, c) anschließende Oxidation mit etwa 1100 L O₂ ($p = 5 \cdot 10^{-6}$ mar), d) Ausheilen bei $T = 1200$ K im UHV sowie e) Präparation durch Aufdampfen von 1,2 ML Si in Sauerstoffatmosphäre und Ausheilen bei $T = 1200$ K im UHV. Die Zahlenwerte geben den peak-to-peak-Abstand in beliebigen Einheiten an.

Oberfläche wurde nur durch Ausheilen der Probe bei $T = 1600^\circ\text{C}$ für etwa 1 min gesäubert. Die LEED-Messungen zeigten scharf definierte $p(1 \times 1)$ -Spots mit sehr geringer Untergrundintensität (Abbildung 4.4a) und mittels AES konnten keine Verunreinigungen festgestellt werden (Abbildung 4.5a).

In der Literatur werden mehrere Verfahren zur Herstellung kristalliner Siliziumoxidschichten auf Mo(112) beschrieben. Anfänglich erfolgte die Präparation durch schrittweises Aufdampfen von Silizium < 1 ML bei Raumtemperatur (RT) und Oxidation bei $10^{-7} - 5 \cdot 10^{-6}$ mbar O₂-Druck und $T = 800$ K. Der Film wurde anschließend bei etwa 1200 K und ähnlichen Sauerstoffpartialdrücken ausgeheilt [119, 124, 132]. Später wurde nur noch ein Präparationsschritt durchgeführt. Wendt *et al.* [127] haben dabei auf einer sauerstoffbedeckten Mo-Oberfläche ($p(2 \times 3)\text{O}/\text{Mo}(112)$) 1 – 2 ML Si bei RT aufgedampft, in 10^{-7} mbar O₂ bei $T = 800$ K oxidiert und anschließend bei etwa $T = 1200$ K und gleichem Sauerstoffdruck ausgeheilt. Die Präparation durch Todorova *et al.* [129] erfolgte durch Aufdampfen von 1,2 ML Si ebenfalls auf $p(2 \times 3)\text{O}/\text{Mo}(112)$, allerdings bei $T = 900$ K und in $p = 5 \cdot 10^{-8}$ Sauerstoffatmosphäre. Die Probe wurde bei etwa 1250 K im Vakuum ausgeheilt. Sauerstoff-reiche Filme wurde durch Ausheilen bei $p = 10^{-6}$ mbar erzielt [130].

In dieser Arbeit wurde im Wesentlichen das Rezept von Todorova *et al.* verwen-

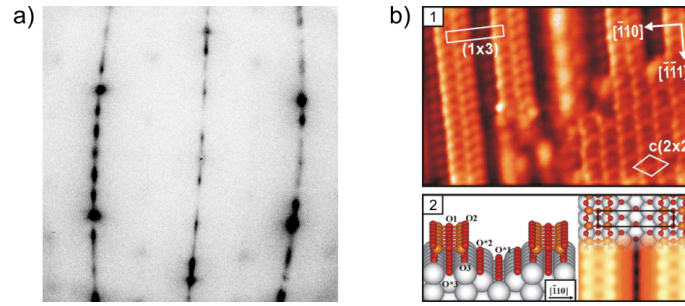


Abbildung 4.6: a) LEED-Bild ($E = 100 \text{ eV}$) von $p(1 \times 3)\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ nach Oxidation und Ausheilen von $0,5 \text{ ML Si}$. b) STM-Aufnahme und -Simulation für 1D-SiO_2 -Nanostrukturen (aus [132]).

det. Es zeigte sich, dass eine weitere Reduktion der Sauerstoffzugabe sowohl vor als auch während des Aufdampfens von Silizium die Ordnung der Schicht verbesserte. Dabei musste darauf geachtet werden, dass bei einer anschließenden AES-Messung kein nicht-oxidiertes Silizium mehr nachweisbar ist (Abbildung 4.5e). Vergleichbar mit [127, 129] erfolgte die Adsorption von Sauerstoff auf der sauberen Mo-Oberfläche durch Dosierung von etwa 10 L O_2 bei $T = 870 \text{ K}$. $1,2 \text{ ML}$ Silizium wurden im Vakuum oder bei $5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar O}_2$ bei $T = 900 \text{ K}$ aufgedampft und anschließend im UHV bei $1100\text{--}1200 \text{ K}$ für 5 min ausgeheilt. Die Aufdampftrate betrug $0,25 \text{ min/ML}^1$. LEED-Messungen zeigen ein $c(2 \times 2)$ -Beugungsbild mit sehr schmalen Reflexen (Abbildung 4.4b). Die $c(2 \times 2)$ -Überstrukturspots sind wie von Schroeder *et al.* berichtet in $[\bar{1}\bar{1}1]$ -Richtung durch die Anwesenheit von Domänengrenzen verbreitert.

Verschiedene weitere Prozeduren wurden getestet. Das Aufdampfen einer Atomlage Silizium auf $\text{Mo}(112)$ und die anschließende Oxidation bei $p = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar O}_2$ -Druck bei 900 K und Ausheilen bei $T = 1200 \text{ K}$ führt ebenfalls zu einer $c(2 \times 2)$ -Überstruktur. Die Breite der Reflexe lassen jedoch auf eine deutlich schlechtere atomare Ordnung schließen (Abbildung 4.4c). Die Auger-Elektronen-Spektren der einzelnen Schritte sind in Abbildung 4.5b-d gezeigt. Sie sind mit den in [122, 124] gezeigten vergleichbar. Nach der Oxidation ergibt sich eine Aufspaltung des Si LVV-Augerübergangs bei 92 eV zu 64 eV und dem Hauptpeak bei 78 eV [122]. Aus der Reduktion des Auger-Signals für Molybdän im Vergleich zu 1 ML Si kann für den SiO_2 -Film (d) und (e) auf eine Dicke von etwa 2 \AA geschlossen werden². Beim Spektrum in [124] ist der Sauerstoffanteil im Vergleich zu den beiden hier

¹ Die Rate wurde zuvor durch Aufdampfen von Silizium auf $\text{Mo}(112)$ und der Aufnahme der ersten Wachstumsoszillation durch Messung der Spekularintensität gestreuter He-Atome bestimmt. Das LEED-Bild weist für $1 \text{ ML Si/Mo}(112)$ $p(1 \times 1)$ -Spots auf und IST-Messungen zeigen gleiche relative Intensitäten der verschiedenen Oberflächenrichtungen wie bei der sauberen Oberfläche. 1 ML Si entspricht also einem Siliziumatom pro Einheitszelle. Eine Legierungsbildung $p(2 \times 1)\text{SiMo/Mo}(112)$ tritt erst bei höheren Temperaturen auf.

² Bei Volumenmaterialien ist die Sensitivität des Augerübergangs bei 92 eV (Silizium) etwa 8mal größer als die des Si-LVV-Augerübergangs bei 78 eV bei SiO_2 [136].

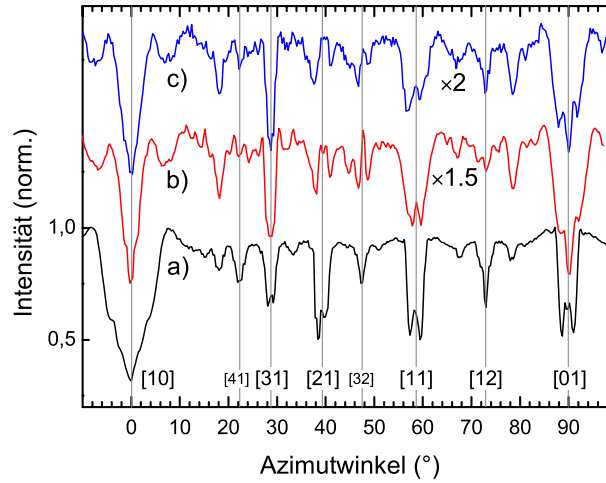


Abbildung 4.7: IST-Messungen bei der Streuung von 25 keV H-Atomen unter $\Phi_{\text{in}} \approx 1,5^\circ$ an a) Mo(112), b) SiO₂/Mo(112) Präparation nach Todorova *et al.* und c) SiO₂/Mo(112) durch Oxidation von 1 ML Si/Mo(112).

beschriebenen Varianten der Präparation von SiO₂/Mo(112) deutlich höher. Dies ist durch das Hochtemperatur-Ausheilen in Sauerstoffatmosphäre zu erklären.

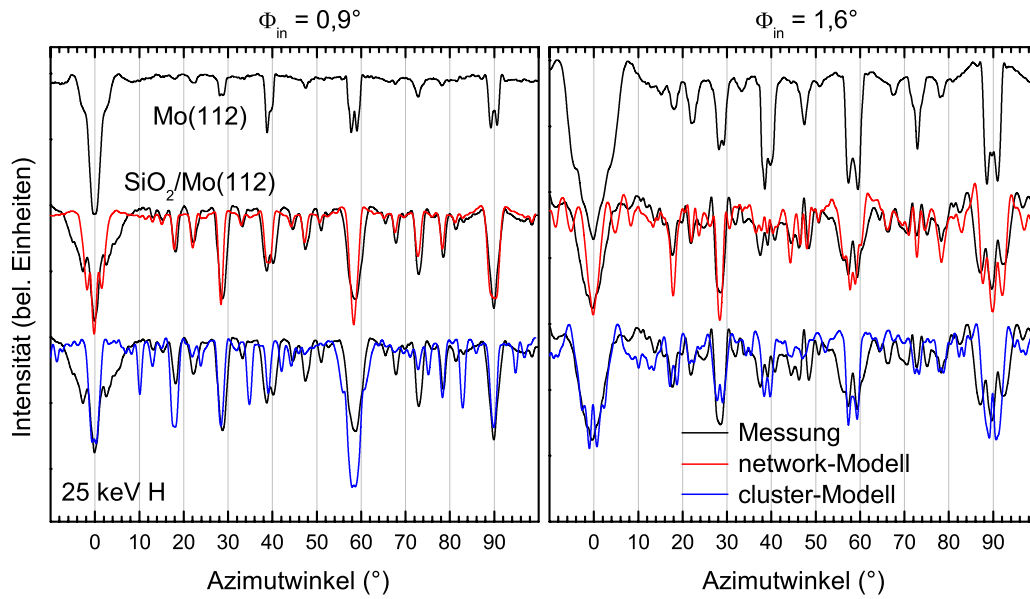
Werden nur 0,5 ML Si aufgedampft, oxidiert und ausgeheilt, so kann ein LEED-Bild wie in Abbildung 4.6a beobachtet werden. Zu erkennen sind $p(1 \times 3)$ -Überstrukturspots sowie sehr schwach $c(2 \times 2)$ -Reflexe. Lu *et al.* [135] haben für Bedeckungen unter 1 ML mittels STM SiO₂-Ketten nachgewiesen und eine $p(1 \times 3)$ -Einheitszelle abgeleitet. Diese eindimensionalen Oxidnanostrukturen koexistieren neben Inseln mit $c(2 \times 2)$ -Einheitszelle. Die Simulation von STM-Bildern und Berechnung von Schwingungsfrequenzen stehen dabei in guter Übereinstimmung mit dem Experiment (Abbildung 4.6b) [130, 135].

4.3 Ionenstrahltriangulation

Abbildung 4.7a zeigt die IST-Kurve bei der Streuung von 25 keV H-Atomen an einer sauberen Mo(112)-Oberfläche unter $\Phi_{\text{in}} \approx 1,5^\circ$. Die Einbrüche der IST-Kurve befinden sich an Positionen niedrigindizierter Richtungen einer rechteckigen Atomanordnung einer Mo(112)-Oberflächeneinheitszelle. Mit den Gitterkonstanten³ $a_1 = 2,732 \text{ \AA}$ und $a_2 = 4,462 \text{ \AA}$ ergibt sich die Richtung der Kanäle nach Gleichung (3.38). Die Tiefe der Dips nimmt mit zunehmenden Indizes entsprechend der Breite der Kanäle ab.

Im Vergleich zur sauberen Molybdän-Oberfläche sind für den SiO₂-Film deutliche Veränderungen sichtbar. Die Kurve b) wurde am Siliziumdioxidfilm durch Präparation ähnlich zur Methode von Todorova *et al.* und die Kurve c) am Film durch Oxidation von 1 ML Si/Mo(112) aufgenommen. Die Kurven können direkt

³ Die Gitterkonstante der bcc-Einheitszelle des Molybdäns beträgt $a = 3,155 \text{ \AA}$ [129].



Abbildungung 4.8: Vergleich der IST-Messung an SiO_2 mit der Simulation für das network- (rot) und das cluster-Modell (blau) für zwei verschiedene Einfallswinkel Φ_{in} .

mit den in Abbildung 4.4 dargestellten LEED-Aufnahmen verglichen werden. Trotz der abweichenden Präparationsprozedur und der im LEED-Bild erkennbar deutlich schlechteren Ordnung sind die Signaturen der Schicht c) identisch zur wohlgeordneten, Sauerstoff-armen Schicht b). Die Einbrüche der Kanäle [51], [31], [11] und [13] sind relativ stark, wohingegen die Kanäle [41], [21] und [12] im Vergleich zum Molybdän reduziert sind.

Zur Überprüfung der existierenden Strukturvorschläge wurden Trajektorien-simulation durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Abbildung 4.8 für zwei verschiedene Einfallswinkel verglichen. Bei $\Phi_{\text{in}} = 0,9^\circ$ ist die simulierte IST-Kurve für das network-Modell nahezu deckungsgleich zur entsprechenden Messung. Für das cluster-Modell können Signale bei 10° [91], 35° [73] und 83° [15] ausgemacht werden, die in der Messung nicht existieren. Für den größeren Einfallswinkel werden beim network-Modell alle Strukturen der gemessenen IST-Kurve auch in der Simulation sichtbar, auch wenn die Intensitäten nicht immer korrekt wiedergegeben werden. Auch beim cluster-Modell gibt es Übereinstimmungen, aber insbesondere die Doppelpeakstruktur der großen Kanäle [10], [31] und [01] weicht vom Experiment ab.

Die Simulation erfolgte unter Verwendung des cluster-Modells wie es in Abbildung 4.1b dargestellt ist. Die Atompositionen wurden von Chen *et al.* [133] nach STM-Untersuchungen abgeleitet. Bis dahin beruhte das cluster-Modell allein auf der Abwesenheit von Si–O–Si Verbindungen wie aus HREELS-Messungen gefolgert wurde. Neben dem Modell aus Abbildung 4.1b wurden auch für das ur-

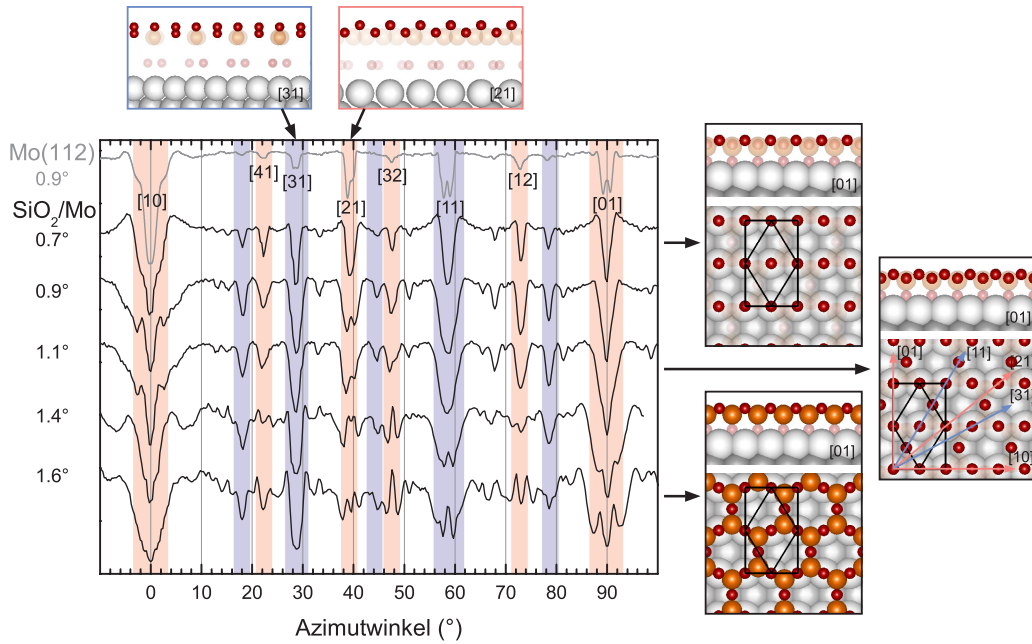


Abbildung 4.9: IST-Kurven für die Streuung von 25 keV H-Atomen an SiO₂/Mo(112) für verschiedene Einfallswinkel und an Mo(112) sowie Atomanordnungen des network-Modells. Mit zunehmendem Einfallswinkel werden unterschiedliche Bereiche der Oberfläche untersucht. Die Reduktion der Signalhöhen bei den rot markierten Richtungen wird durch tiefer liegende Sauerstoffatome, die zwischen den Ketten der obersten Atome liegen, verursacht.

sprüngliche Modell [124] und für das durch Todorova *et al.* mittels DFT optimierte cluster-Modell (Abbildung 4.3f) IST-Kurven simuliert. Es ergaben sich teils völlig verschiedene Merkmale, jedoch folgte für keines eine Ähnlichkeit zur den Messergebnissen. Um Atomanordnungen für SiO₄-Cluster prinzipiell ausschließen zu können, müssen die Signaturen der gemessenen IST-Kurven verstanden werden.

In Abbildung 4.9 sind die IST-Kurven für die Messung am Siliziumdioxidfilm für verschiedene Einfallswinkel sowie eine Kurve für Mo(112) dargestellt. Bei der Kurve für $\Phi_{in} = 0,7^\circ$ befinden sich Dips exakt an den Positionen der sauberen Molybdänoberfläche. Auch die relative Höhe entspricht weitestgehend der Rangfolge [41], [31], [21], [11] und [01] beim Substrat. Dies lässt für den SiO₂-Film auf eine rechteckige Anordnung der obersten Atome schließen. Die absolute Höhe ist für SiO₂ trotz größerem Einfallswinkel größer als bei Molybdän. Die Ursache liegt in dem geringeren Wechselwirkungspotential zwischen H–O im Vergleich zu H–Mo. Mit zunehmendem Einfallswinkel vergrößern sich im Allgemeinen die Höhen der Dips, da durch die höhere Senkrechtere Energie die Projektile dichter an die Oberfläche gelangen und die Wahrscheinlichkeit für deren Eindringen unter die erste Atomlage erhöht ist. In Abbildung 4.8 wird dies für die IST-Kurven an der Substratoberfläche deutlich. Für den Oxidfilm wird jedoch nur für die blau markierten

Kanäle eine Erhöhung der Signalgrößen beobachtet. Für die rot hinterlegten Oberflächenkanäle ergibt sich sogar eine deutliche Reduktion der Signalhöhen. Beim network-Modell existieren zwei verschiedene Typen von Sauerstoffbrücken Si–O–Si. Aufgrund eines größeren Si–Si-Abstandes liegen einige O-Atome (Typ O2 in Abbildung 4.1c) minimal tiefer als die obersten Sauerstoff-Atome (Typ O1). Die Atome vom Typ O2 befinden sich immer bei den rot markierten Richtungen genau in der Mitte eines Oberflächenkanals bestehend aus den oberen Atomen. Dadurch werden die Projektile am tieferen Eindringen in die Oberfläche gehindert. Im Gegensatz dazu liegen bei den blau markierten Richtungen die tieferen Atome direkt unterhalb der Ketten der obersten Atomlage, wodurch die Kanäle für die Projektile geöffnet bleiben. Bei einer weiteren Erhöhung des Einfallswinkels kommt es je nach Position der Siliziumatome zu einer weiteren Vergrößerung des IST-Signals (z.B. Kanal [31]) oder zu einer starken Unterdrückung eines Oberflächenkanals (z.B. [21] und [32]).

Die laterale Position der Sauerstoffatome ist durch die rechteckige Anordnung der obersten Lage sowie die Forderung an die Größe der Dips für verschiedene Richtungen definiert. Die Position der Siliziumatome kann aus Symmetriegründen nur in [01]-Richtung variiert werden. Für Verschiebungen um $\pm 0,07 \text{ \AA}$ wurden IST-Simulationen durchgeführt (ohne Abbildung). Erwartungsgemäß ergibt sich nur für große Einfallswinkel eine Auswirkung auf die IST-Kurven. Auch für $\Phi_{\text{in}} = 1,6^\circ$ sind die Kurven sehr ähnlich, jedoch gibt es bei $+0,07 \text{ \AA}$ einen zusätzlichen Dip bei 13° und bei $-0,07 \text{ \AA}$ einen zu starken Einbruch bei 39° . Es ist davon auszugehen, dass tiefere Atome der SiO_2 -Schicht keinen Einfluss auf die IST-Kurven haben, sodass die Informationstiefe der Methode für dieses System auf etwa 1 \AA beschränkt ist (vgl. Atompositionen in Abbildung 4.12a und c).

Durch Variation des Einfallswinkels werden unterschiedliche Tiefenbereiche der Oberfläche untersucht. Die IST-Messdaten können vollständig und ausschließlich durch das network-Modell beschrieben werden. Über die relative Position der oberen wabenförmigen Atomanordnung zum Substrat kann jedoch keine Aussage getroffen werden.

4.4 Klassische Regenbogenstreuung

Auch die klassische Regenbogenstreuung wurde hier verwendet, um die zwei verschiedenen Strukturmodelle zu überprüfen. Abbildung 4.10 zeigt die zweidimensionale Intensitätsverteilung gestreuter 2 keV He-Atome an dem Siliziumdioxidfilm bei einem Einfallswinkel von $1,45^\circ$ in [10]-Richtung. Auf beiden Seiten ist ein intensiver Regenbogenpeak sowie in der Mitte der Verteilung hohe Intensität spekulär gestreuter Atome zu erkennen. Der relativ große Regenbogenwinkel $\Theta_{\text{rb}} \approx 50^\circ$ resultiert aus einer großen Korrugation des Wechselwirkungspotentials, verursacht durch einen großen Abstand benachbarter Atomketten. Der intensive Mittelpeak stammt von Streuung an flachen Bereichen der Äquipotentialflächen oder von Doppelstreuung zwischen benachbarten Atomketten.

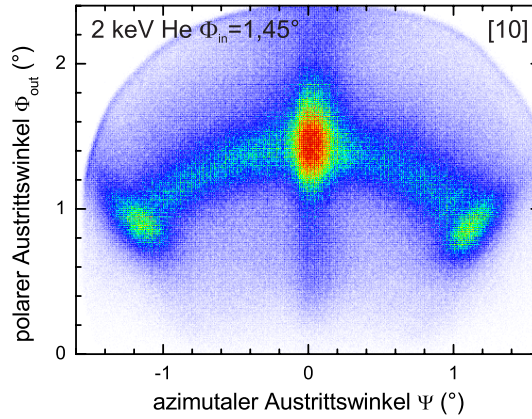


Abbildung 4.10: Intensitätsverteilung für die Streuung von 2 keV He-Atomen an SiO₂/Mo(112) entlang [10] unter einem Einfallswinkel von 1,45°.

Die projizierte Intensität als Funktion des Ablenkungswinkels Θ aus einem Kreisbogen in der zweidimensionalen Streuverteilung ist in Abbildung 4.11 für die Streuung in [10] und [11]-Richtung ($\Phi_{\text{in}} = 1,6^\circ$) dargestellt. Der Regenbogenwinkel ist im zweiten Fall deutlich kleiner $\Theta_{\text{rb}} \approx 30^\circ$ und die Intensität bei $\Theta = 0^\circ$ ist nur minimal erhöht. Es ist also von einer geringeren Korrugation der Äquipotentialflächen auszugehen.

Zur Überprüfung der vorgeschlagenen Strukturmodelle wurden Trajektorien-simulationen durchgeführt. Abbildung 4.12 zeigt den Verlauf der berechneten Trajektorien im projizierten Wechselwirkungspotential für das network-Modell (oben) und das cluster-Modell (unten) für beide betrachteten Oberflächenrichtungen [10] (links) und [11] (rechts). Die resultierenden Winkelverteilungen können in Abbil-

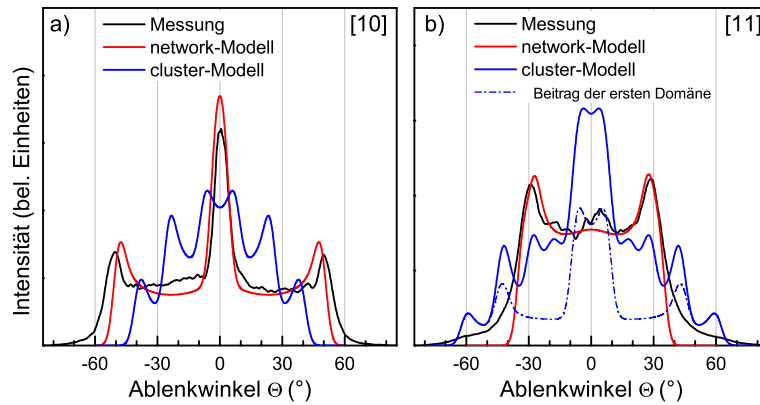


Abbildung 4.11: Vergleich der projizierten Intensitätsverteilung als Funktion des Ablenkungswinkels aus der Messung mit der Simulation für zwei Modelle für Streuung entlang der a) [10]- und b) [11]-Richtung. Beim cluster-Modell müssen zwei verschiedene Domänen berücksichtigt werden.

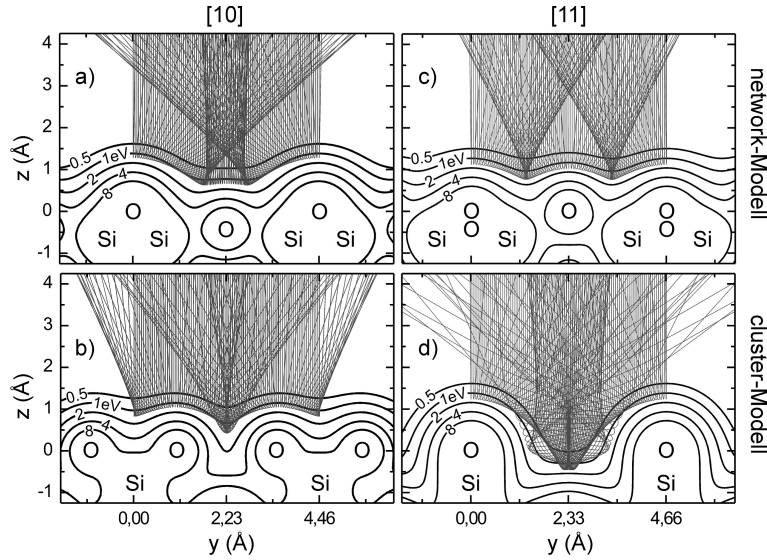


Abbildung 4.12: Äquipotentiallinien des gemittelten Wechselwirkungspotentials He-SiO₂/Mo(112) sowie simulierte Trajektorien für die Streuung von 2 keV He-Atomen entlang der [10]- (links) und [11]-Richtung (rechts) unter Verwendung des network- (oben) bzw. des cluster-Modells (unten).

dung 4.11 mit den experimentellen Kurven verglichen werden.

Beim cluster-Modell führen bei Streuung in [10]-Richtung zwei verschiedene Oberflächenkanäle innerhalb der Einheitszelle sowie Mehrfachstreuung zu drei verschiedenen Regenbogenwinkeln. Die Breite der Kanäle ist nicht ausreichend, um maximale Streuwinkel von $\Theta_{rb} \approx 50^\circ$ zu erreichen. Im Gegensatz dazu sind die Regenbogenwinkel bei Streuung entlang [11] deutlich zu groß. Weiterhin führt die enorme Korrugation der Äquipotentialflächen zur mehrfachen Streuung zwischen den Atomketten verbunden mit mehreren Regenbögen. Dies steht im deutlichen Widerspruch zu den Messergebnissen. Da die Korrugation und damit die Regenbogenwinkel in einer Richtung zu groß und in der anderen Richtung zu klein sind, kann auch durch Anpassung des Wechselwirkungspotentials keine allgemeine Übereinstimmung mit der Messung erzielt werden. Dies gilt auch für das ursprüngliche cluster-Modell [124] und für das durch Todorova *et al.* mittels DFT optimierte cluster-Modell, da die Positionen der oberen Sauerstoffatome bei Projektion der Einheitszelle in [10]-Richtung ähnlich sind.

Die Mo(112)-Oberfläche besitzt eine pm-Symmetrie mit einer Spiegelebene senkrecht zur Oberfläche in [10] ($\bar{1}\bar{1}1$)-Richtung. Das cluster-Modell weist im Gegensatz zum network-Modell (Symmetriegruppe cmm) keine Spiegelsymmetrie auf. Es ist also davon auszugehen, dass gleichberechtigt auch Domänen mit gespiegelter Atomanordnung an der Oberfläche vorkommen, obwohl davon in den STM-Untersuchungen von Chen *et al.* [133] nicht berichtet wurde. Da auch alle durchgeführten Messungen der Streuung schneller Atome am SiO₂-Film ein symmetrisches Verhalten bezüglich der [10]-Richtung zeigen, wurden beide Domänen

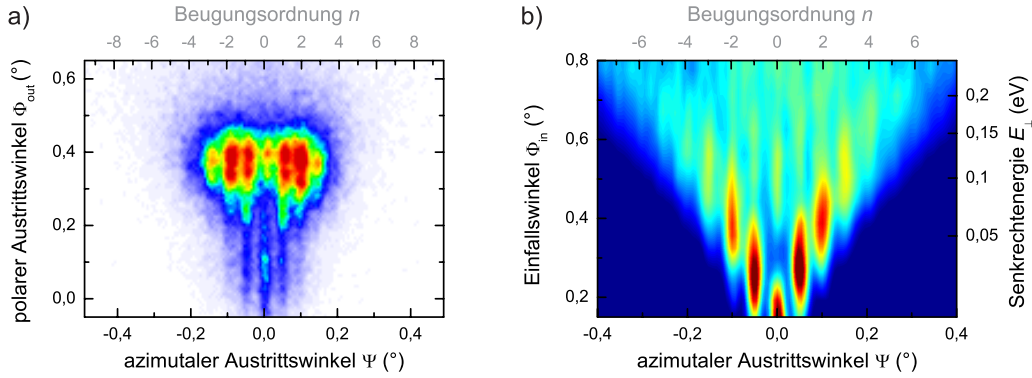


Abbildung 4.13: Beugung mit 1,3 keV ⁴He-Atomen an der sauberen Mo(112)-Oberfläche.
a) Streuverteilung für $\Phi_{in} = 0,4^\circ$, b) Beugungskarte.

bei der Simulation berücksichtigt. Der Beitrag der ersten – in Abbildung 4.12d gezeigten – Domäne für die Streuung in [11]-Richtung ist in Abbildung 4.11b durch eine strichpunktierte Kurve dargestellt. Auch für die einzelnen Domänen gibt es keine Ähnlichkeit zu den experimentellen Daten.

Die simulierten Streuverteilungen bei Verwendung des network-Modells zeigen für beide Streurichtungen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Sowohl die Regenbogenwinkel als auch der intensive ([10]) bzw. kaum vorhandene ([11]) Mittelpeak werden reproduziert. Die geringen Abweichungen des Regenbogenwinkels sind angesichts des verwendeten Paarpotentials und der vereinfachten Beschreibung des Regenbogens vernachlässigbar. Die Untersuchung der Anordnung der obersten Atome des Siliziumdioxidfilms auf Mo(112) durch klassische Regenbogenstreuung bestätigen also das network-Modell und widerlegen eindeutig das cluster-Modell.

4.5 Beugung schneller Atome

Für das System 1 ML SiO₂/Mo(112) wurden erstmalig Messungen der Beugung schneller Atome an einer ultradünnen kristallinen Schicht durchgeführt. Gestreut wurden ³He- und ⁴He-Atome sowie H₂-Moleküle mit Projektilenergien von in der Regel $E = 2$ keV. Niedrigere Energien konnten zu diesem Zeitpunkt an der Messapparatur nicht erreicht werden, sodass keine Beugung mit Wasserstoff-Atomen beobachtet wurde.

4.5.1 Beugungslinienabstand

Zunächst werden die Ergebnisse der Streuung von 1,3 keV ⁴He-Atomen an der sauberen Molybdänoberfläche präsentiert. Bei der Streuverteilung für einen Einfallswinkel von $\Phi_{in} = 0,4^\circ$ in Abbildung 4.13a sind Beugungslinien bis zur dritten Ordnung erkennbar. Die Breite der Linien ist – wie allgemein bei der Beugung

schneller Atome an Metalloberflächen beobachtet – schon bei geringen Senkrech-
tennergien relativ groß [40, 74–76]. Die aus dem Beugungslinienabstand ermittelte
Symmetriebreite stimmt mit dem zu erwartenden Wert $d_{[10]} = 4,46 \text{ \AA}$ überein,
wurde aber aufgrund der begrenzten Anzahl an Messungen nicht genauer aus-
gewertet. Durch Variation des Einfallswinkels konnte zum ersten Mal eine Beu-
gungskarte für eine Metalloberfläche erstellt werden (Abbildung 4.13b). Bereits
ab $E_{\perp} \approx 0,1 \text{ eV}$ verschwindet die Intensitätsmodulation der Beugungsordnungen.
Bis etwa $E_{\perp} = 0,2 \text{ eV}$ können die Beugungslinien getrennt aufgelöst werden.

In Abbildung 4.14 werden die zweidimensionalen Intensitätsverteilungen bei der
Streuung von 2 keV H_2 -Molekülen am SiO_2 -Film entlang vier verschiedener Ober-
flächenrichtungen gegenübergestellt. Die Projektion auf einem Kreisbogen für die
elastische Streuung als Funktion des azimuthalen Ablenkswinkels Ψ ist in der un-
teren Reihe dargestellt. Sie wird mit einem Fit einer Superposition von Voigt-
Kurven an die Messdaten mit gleicher Intensität der jeweiligen positiven und ne-
gativen Beugungsordnung verglichen. Unterschiedliche Intensität wird durch eine
minimale Verdrehung der Probe bezüglich der exakten Kanalrichtung ($\Gamma < 0.1^\circ$)
sowie durch Inhomogenitäten des MCP-Detektors verursacht. Für die Streuung
von 2 keV He-Atomen sind exemplarisch einige Beugungsbilder in Abbildung 4.15
dargestellt. In der unteren Reihe werden die projizierten Intensitäten hier mit der
Simulation für das network-Modell verglichen. Dies wird im nächsten Abschnitt
diskutiert.

Bei einer Vielzahl an Messungen mit ^3He -, ^4He - und H_2 -Projektilen wurde der
Beugungslinienabstand $\Delta\Psi$ bestimmt und mittels Bragg-Bedingung (3.9) eine
Symmetriebreite d von fünf verschiedenen Oberflächenrichtungen ermittelt. Die
Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Der Vergleich mit theoretischen Werten
bestätigt die $c(2 \times 2)$ -Einheitszelle einer $\text{Mo}(112)$ -Oberfläche. Bei einigen Streu-
bildern für die $[11]$ -Richtung fällt teilweise ein doppelt so großer Beugungslinien-
abstand auf. In Abbildung 4.15 ist dies im Bereich des Regenbogens der Fall, wo
keine Intensitätsmodulation durch überzählige Regenbögen möglich ist. Da hier
ungerade Beugungsordnungen hohe Intensität aufweisen, kann keine Symmetrie-
breite mit dem halben Abstand vorliegen.

Kanal	$d_{p(1 \times 1)\text{Mo}}$	$d_{c(2 \times 2)\text{SiO}_2}$	d_{exp}
[10]	4.46	4.46	4.39 ± 0.08
[01]	2.73	2.73	2.71 ± 0.06
[11]	2.33	4.66	4.63 ± 0.09
[21]	1.73	1.73	1.76 ± 0.07
[31]	1.31	2.61	2.64 ± 0.05

Tabelle 4.1: Theoretische und experimentelle Symmetriebreiten von 1 ML $c(2 \times 2)$
 $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$. Alle Angaben in \AA .

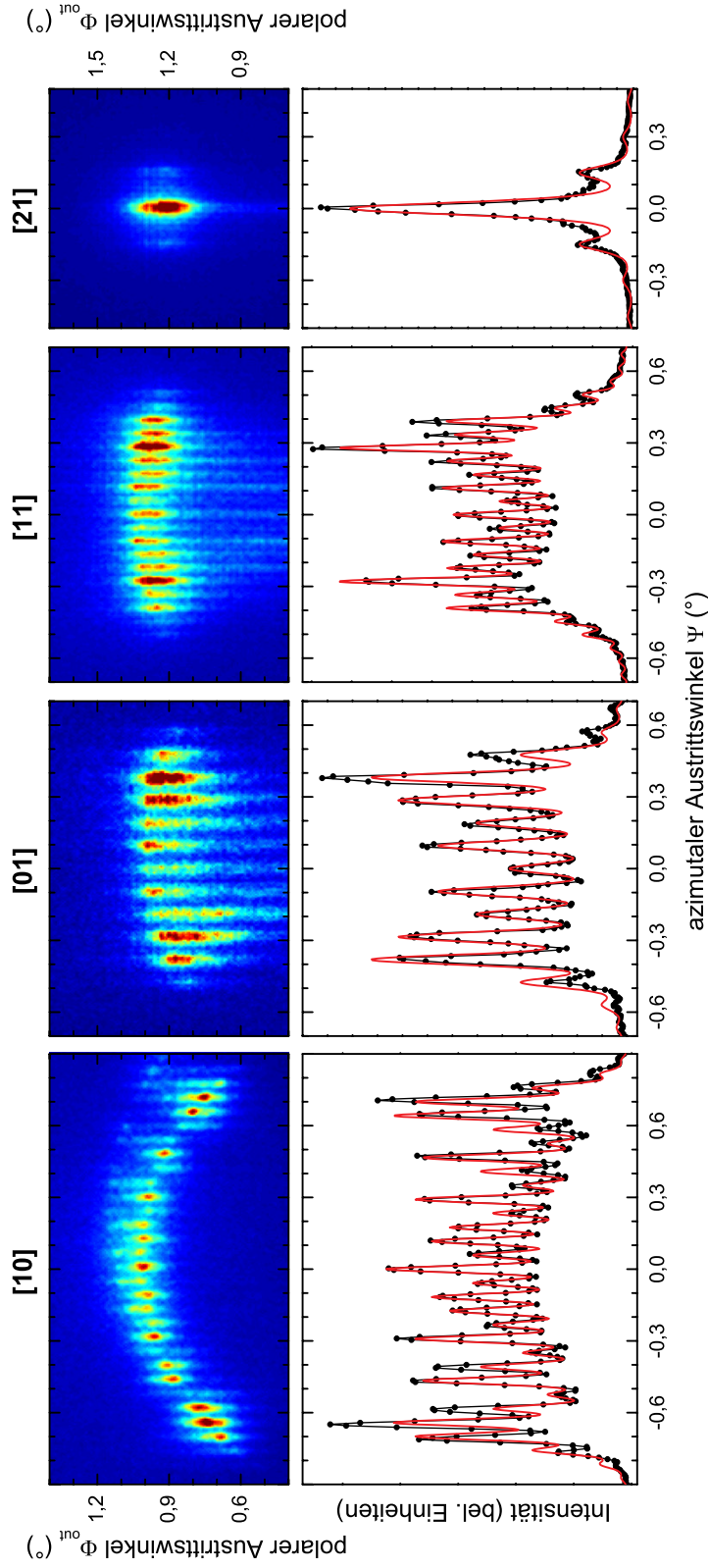


Abbildung 4.14: Beugungsbilder (oben) sowie projizierte Intensitäten (unten) bei der Streuung von 2 keV H₂-Molekülen an 1 ML SiO₂ entlang verschiedener Oberflächenrichtungen bei einem Einfallswinkel von $\Phi_{\text{in}} = 1,0^\circ$ bzw. $1,2^\circ$ ([21]). Die rote Linie stellt den Fit einer Superposition von Voigt-Kurven mit gleicher Intensität positiver und negativer Beugungsordnungen dar.

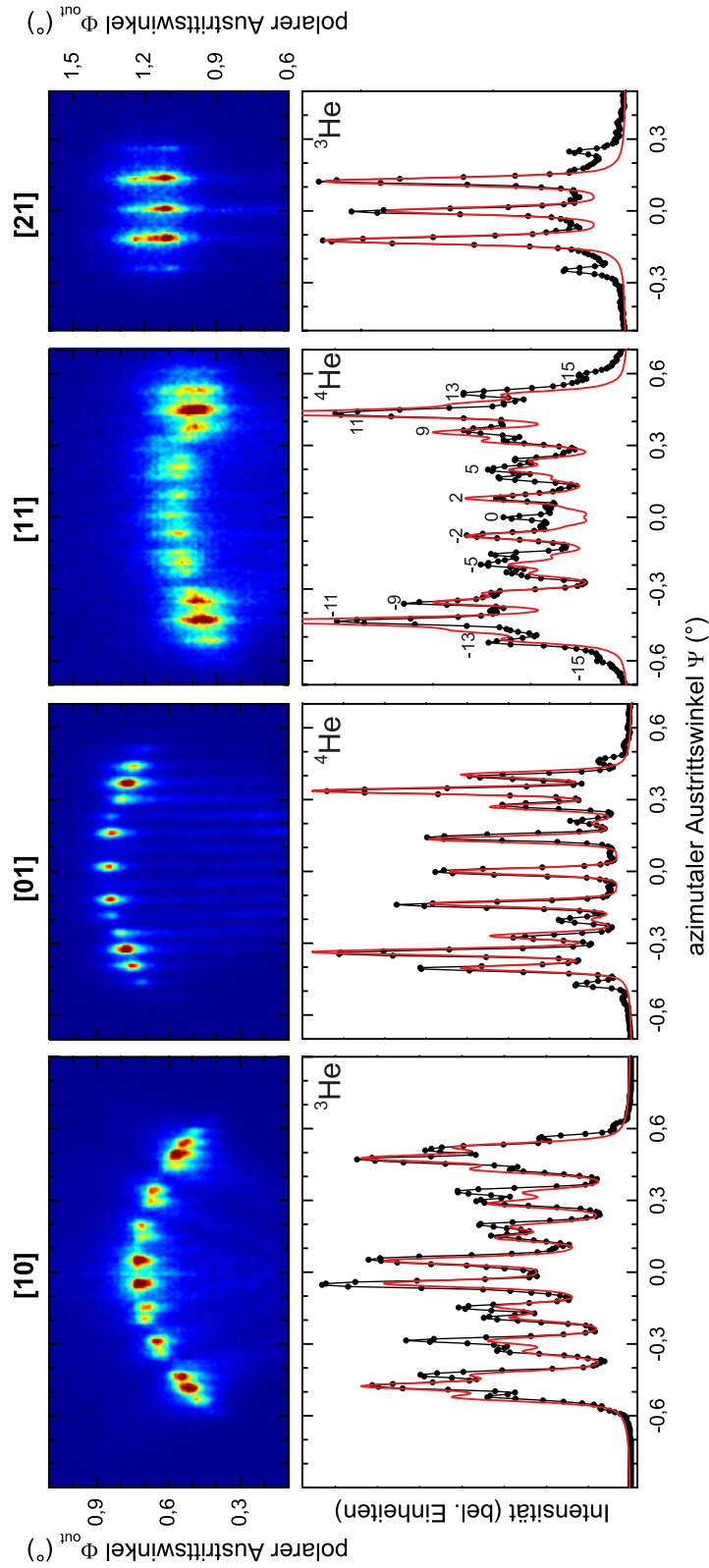


Abbildung 4.15: Beugungsbilder (oben) sowie projizierte Intensitäten (unten) bei der Streuung von 2 keV ^3He - und ^4He -Atomen an 1 ML SiO_2 entlang verschiedener Oberflächenrichtungen bei einem Einfallswinkel von $\Phi_{\text{in}} = 0,7^\circ$ ([10]), $0,95^\circ$ ([01]), $1,05^\circ$ ([11]) und $1,1^\circ$ ([21]). Im Gegensatz zu Abbildung 4.14 sind die durchgezogenen Kurven Simulationen auf der Basis des network-Modells.

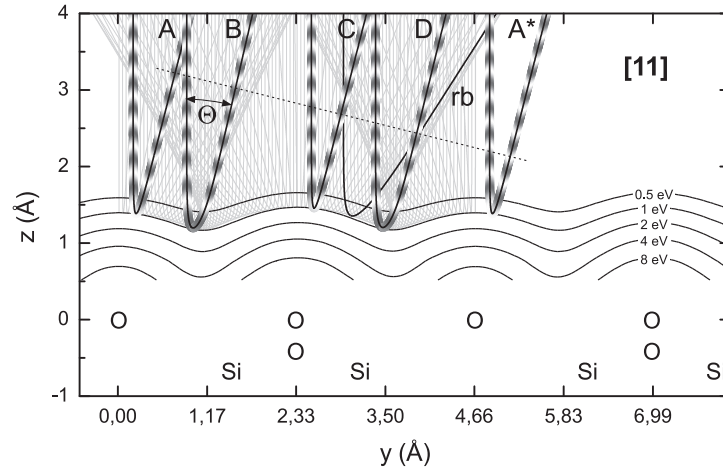


Abbildung 4.16: Äquipotentialflächen des gemittelten DFT-Wechselwirkungspotentials und Trajektorien für Streuung von He-Atomen mit $E_{\perp} = 1$ eV an der SiO₂-Oberfläche des network-Modells in [11]-Richtung. Vier verschiedene Trajektorien A–D mit gleichem Ablenkwinkel Θ tragen zur Interferenz innerhalb der Einheitszelle bei. Die Phase der Materiewellen ist durch die Schattierung illustriert.

4.5.2 Intensitätsmodulation und Beugungskarte

In Abbildung 4.15 werden die projizierten Streuverteilungen mit den Ergebnissen der Trajektorien-simulation auf der Basis des network-Modells verglichen. Dabei wurde ein DFT-Potential verwendet⁴. Die Intensitäten der einzelnen Beugungsordnungen ergeben sich aus der Interferenz der einzelnen Beiträge innerhalb einer Einheitszelle nach Gleichung (3.20). Die Position der Beugungslinien ist durch die Bragg-Bedingung definiert und deren Form (Voigt-Funktion) und Breite an das Experiment angepasst. Die Übereinstimmung mit der Messung ist für alle Oberflächenrichtungen sehr gut.

Bei Streuung entlang [11] kann der teilweise doppelt so große Beugungslinienabstand nicht durch die Bragg-Bedingung erklärt werden. Abbildung 4.16 zeigt die Atomanordnung mit den Äquipotentialflächen des Wechselwirkungspotentials und Trajektorien für He-Atome mit $E_{\perp} = 1$ eV für diese Streurichtung. Obwohl die obersten Atome eine Periodizität von $d = 2,33$ Å aufweisen, beeinflussen tiefer liegende Atome geringfügig das Potential und es kommt zu einer Symmetriebreite von $d = 4,66$ Å entsprechend der $c(2 \times 2)$ -Einheitszelle. Die gemessenen Intensitäten der Beugungsordnungen in Abbildung 4.15 können vollständig durch die Interferenz innerhalb einer Einheitszelle durch den Strukturfaktor $|A(\Theta)|^2$ beschrieben werden. Dabei führen vier verschiedene Beiträge A–D mit dem gleichen Ablenkwinkel zu einer Modulation, die näherungsweise der Bragg-Bedingung

⁴ Die Berechnung des Potentials erfolgte durch Dr. M. Sierka und R. Włodarczyk aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Sauer des Instituts für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin.

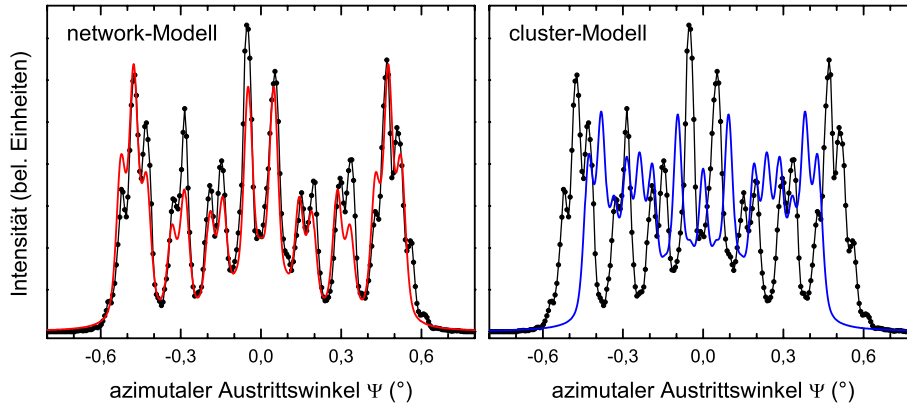


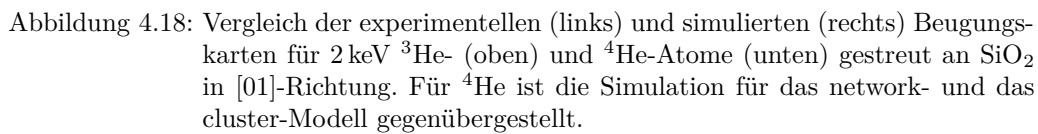
Abbildung 4.17: Projizierte Streuverteilungen aus Experiment (schwarz) und Simulation für das network- (rot) und cluster-Modell (blau) für die Streuung von 2 keV ^3He -Atomen $\Phi_{\text{in}} = 0,7^\circ$ an $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ in $[10]$ -Richtung.

$n\lambda_{\text{dB}\perp} = d \sin \Theta$ mit halbem Gitterabstand $d = 2,33 \text{ \AA}$ entspricht.

Der Vergleich mit dem cluster-Modell zeigt deutliche Diskrepanzen (Abbildung 4.17 für die $[10]$ -Richtung). Weder der Regenbogenwinkel noch die Intensität der Beugungslinien werden wiedergegeben. Es wurde ebenfalls ein DFT-Potential verwendet, welches für die von Todorova *et al.* ermittelten Atompositionen (siehe Abbildung 4.3f) berechnet wurde.

Die Intensität der Beugungslinien – bestimmt durch die überzähligen Regenbögen (Abschnitt 4.5.2) – verändert sich bei Variation der Senkrechterenergie $E_{\perp} = E \sin^2 \Phi_{\text{in}}$. Dies kann sowohl durch Veränderung der Projektilenergie E als auch durch den Einfallswinkel Φ_{in} erfolgen. Für die Streuung in $[01]$ -Richtung wurde Φ_{in} in Schritten von $0,05^\circ$ von $0,2$ – $1,6^\circ$ erhöht. In Abbildung 4.18 werden die projizierten Streuverteilungen in Beugungskarten zusammengefasst. Durch die konstante Projektilenergie bleibt die Position der Beugungslinien entsprechend der Bragg-Bedingung (3.9) unverändert. Dabei ist der Beugungslinienabstand für die Streuung von ^3He -Atomen (oben) im Vergleich zu ^4He -Atomen (unten) größer. Durch die kleinere Senkrecht-de-Broglie-Wellenlänge $\lambda_{\text{dB}\perp}$ ist die Oszillation der Intensitäten der einzelnen Beugungsordnungen bei ^4He schneller als bei ^3He . Die Breite der Reflexe bleibt bis zu einer Senkrechterenergie von $E_{\perp} \approx 1 \text{ eV}$ konstant bei $\omega = 0,05^\circ$. Die Ursache ist die Divergenz des einlaufenden Teilchenstrahls. Bei einer stärkeren Einschränkung der Blenden wären deutlich schmalere Beugungslinien möglich gewesen. Erst ab $E_{\perp} \approx 1 \text{ eV}$ kann der durch die Streuung bedingte Anstieg beobachtet werden (vergleiche Abschnitt 3.2.4).

In Abbildung 4.18 rechts sind die simulierten Beugungskarten dargestellt. Die Breite der Beugungslinien wurde für die jeweilige Senkrechterenergie aus dem Experiment gewonnen. Für die Streuung von ^4He -Atomen ist neben der Simulation für das network-Modell auch die Beugungskarte auf der Basis des cluster-Modells abgebildet. Der Regenbogenwinkel ist im Vergleich zur Messung zu groß, die Intensitätsoszillation zu schnell und für große Einfallswinkel erhöht sich zunehmend



In den Beugungskarten können die Intensitäten der Beugungslinien durch Ausläufer benachbarter Ordnungen beeinflusst sein. Für einen detaillierten Vergleich von Messung und Simulation wurden deshalb die Intensitätsoszillationen der einzelnen Beugungsordnungen durch Fits einer Überlagerung von Voigtfunktionen an jede Streuverteilung extrahiert. Dies ist in Abbildung 4.19 für die 0. bis 3. Ordnung jeweils für ^3He (grün) und ^4He (blau) dargestellt. Die Messergebnisse zeigen einen Verlauf ähnlich der Intensität bei der Streuung an einer harten Wand, beschrieben durch die Besselfunktion (Gleichung (3.27) und Abbildung 3.11). Die Phase der Oszillation stimmt bei der Simulation für das network-Modell für alle Ordnungen und Projektile mit der Messung überein. Im Bereich hoher Einfallswinkel ist die Amplitude reduziert, weil für die Oszillation der überzähligen Regenbogen keine vollständige konstruktive und destruktive Interferenz mehr gegeben ist. Der Übergang zur klassischen Streuung wird vermutlich durch thermische Gitter-

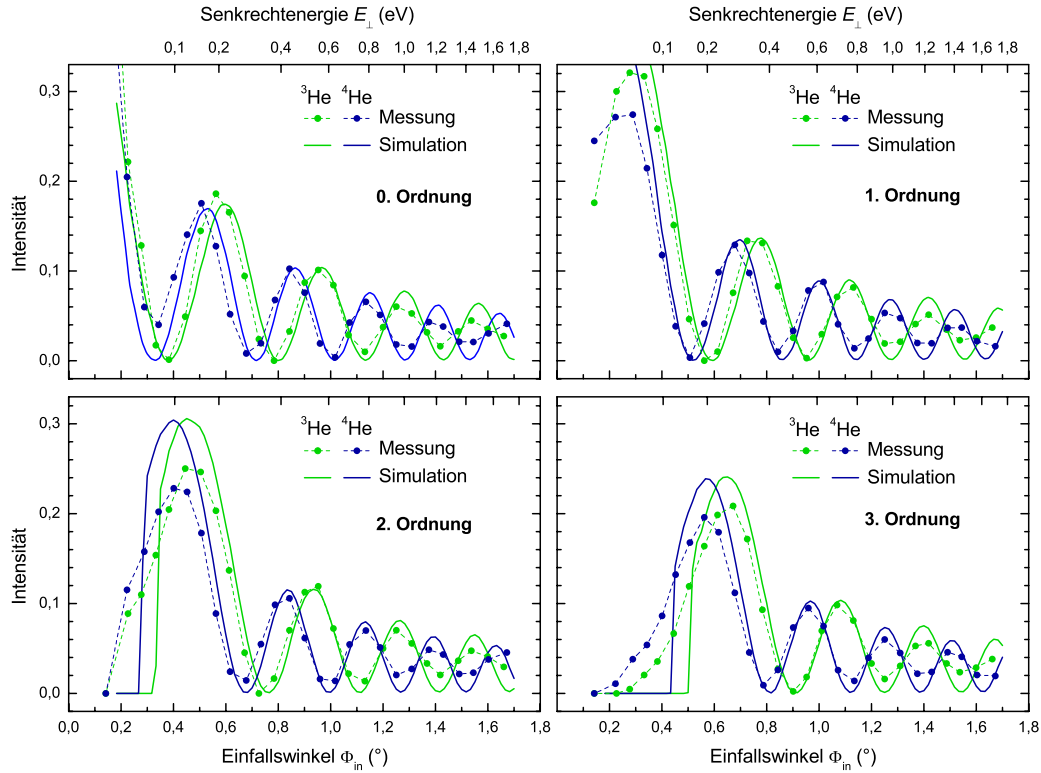


Abbildung 4.19: Intensität der Beugungsordnungen $n = 0$ bis 3 extrahiert aus einzelnen Streuverteilungen der Beugungskarten in Abbildung 4.18 durch Anpassung einer Überlagerung von Voigt-Kurven für sämtliche Beugungsordnungen.

schwingungen und erst bei höheren Senkrechtenergien durch elektronische Anregungen verursacht. Im Bereich des Regenbogen ($m = 0$, vgl. Abschnitt 3.2.3.1), also jeweils des ersten Maximums der Beugungsordnung n , versagt die semiklassische Beschreibung. Der Ausläufer der Intensität in den klassisch verbotenen Bereich wird nicht wiedergegeben (siehe $n = 2$ und 3). Wegen der Normierung der Intensitäten aller Ordnungen auf 1, führt dies dazu, dass die Intensität am Regenbogen im Vergleich zur Messung zu hoch ist.

Für die 0. Beugungsordnung wird die Intensitätsoszillation ausschließlich durch den Potentialverlauf senkrecht zur Oberfläche oberhalb der Position mit dem größten und dem geringsten Wert des gemittelten Wechselwirkungspotentials vor der Oberfläche bestimmt. Der vertikale Abstand zwischen der höchsten und niedrigsten Position der Äquipotentialfläche einer bestimmten Energie wird als Korrugation $\Delta z(E_{\perp})$ bezeichnet. Für nahezu sinusförmige Potentialverläufe ist auch die Intensität höherer Beugungsordnungen näherungsweise allein durch Δz gegeben (Abschnitt 3.2.3.1). Durch die experimentelle Bestimmung der Korrugation des gemittelten Wechselwirkungspotentials können Rückschlüsse auf Positionen der Oberflächenatome gezogen werden. In Abbildung 4.20b ist die Korrugation aus

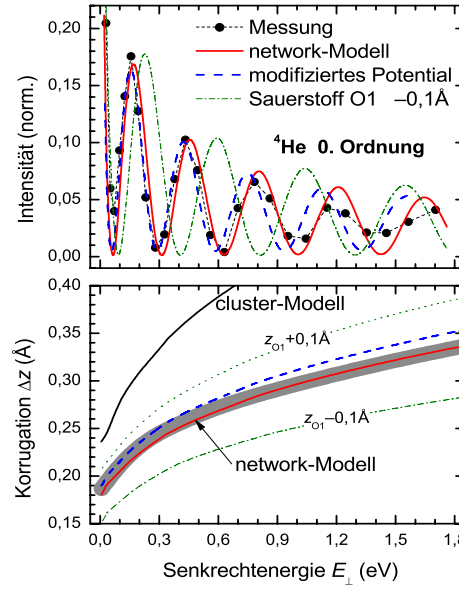


Abbildung 4.20: a) Modulation der Intensität der 0. Beugungsordnung bei 2 keV ^4He -Streuung und b) Korrugation Δz des Wechselwirkungspotentials für das network-Modell (rote Kurve), bei Variation der z -Position des obersten Sauerstoffatoms um 0,1 Å (grüne Kurven) sowie experimentell bestimmt (graues Band).

der DFT-Berechnung für das network-Modell und Streuung in [01]-Richtung dargestellt (rote Kurve). Die sich ergebende Oszillation der Intensität der nullten Beugungsordnung für die Streuung von ^4He ist oben im Vergleich mit den Messwerten abgebildet. Im Bereich $E_{\perp} = 0,1 - 0,4 \text{ eV}$ gibt es einen minimalen Versatz der Oszillation. Um die Korrugation aus der Intensitätsmodulation experimentell zu bestimmen wird das Wechselwirkungspotential durch eine Reskalierung der z -Werte um 5% gestreckt. Die sich für dieses modifizierte Potential ergebende Intensitätsoszillation stimmt dann im genannten Energiebereich sehr gut mit der Messung überein (blaue gestrichelte Kurve). Damit kann die Korrugation unter Berücksichtigung der experimentellen Unsicherheiten durch das grau schattierte Band angegeben werden.

Um die Sensitivität der Methode auf die Atompositionen zu bestimmen, wurde die Position des obersten Sauerstoffatoms der Einheitszelle (Typ O1) um 0,1 Å erhöht bzw. erniedrigt. Die sich ergebende Korrugation und Intensitätsmodulation ist in Abbildung 4.20 durch grüne Kurven dargestellt. Durch Vergleich mit der experimentell ermittelten Korrugation kann für dieses System die vertikale Atomposition auf etwa 0,02 Å genau bestimmt werden. Das network-Modell mit dem verwendeten DFT-Potential steht im Rahmen der Messgenauigkeit in vollständiger Übereinstimmung mit dem Experiment. Im Gegensatz dazu liegt die Korrugation für das cluster-Modell weit abseits der experimentellen Ergebnisse.

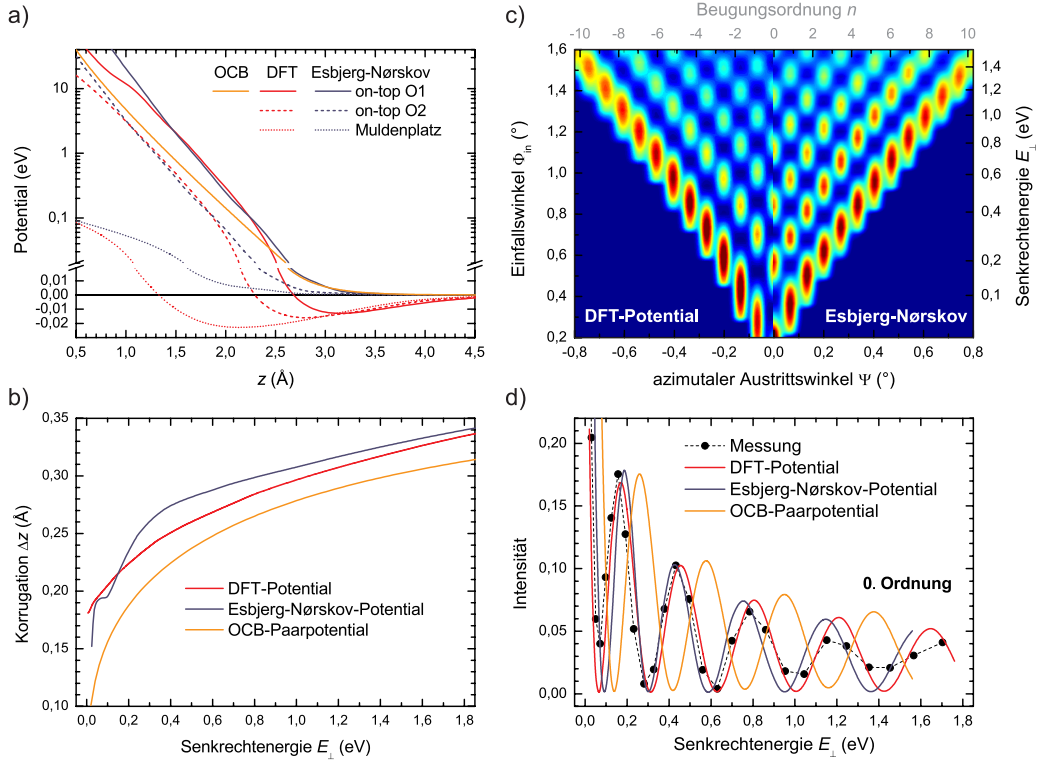


Abbildung 4.21: Vergleich verschiedener Wechselwirkungspotentiale für das network-Modell. a) Potentialverlauf senkrecht zur Oberfläche, b) Korrugation für Streuung in [01]-Richtung, c) Beugungskarte für Streuung der Streuung von 2 keV ^4He -Atomen und d) Intensität der nullten Beugungsordnung.

Der Rechenaufwand für ein DFT-Potential ist enorm⁵. Deswegen wurde untersucht, ob auch der einfache Ansatz von Esbjerg und Nørskov für die Beschreibung der Beugung schneller Atome ausreichend ist. In Abbildung 4.21a ist der Potentialverlauf des DFT-Potentials senkrecht zur Oberfläche oberhalb des höchsten Sauerstoffatoms O1, des Typs O2 sowie oberhalb des Muldenplatzes einer Si-O-Wabe im network-Modell durch rote Kurven dargestellt. Eine dreidimensionale Abbildung einiger Äquipotentialflächen des Potentials findet sich auf Seite 18. Der Proportionalitätsfaktor $\beta = 80,4 \text{ Å}^3\text{eV}$ des Potentials relativ zur Elektronendichte im Ansatz von Esbjerg und Nørskov (Gleichung (3.4)) wurde so gewählt, dass im für FAD relevanten Energiebereich $E_{\perp} = 0,1 - 1 \text{ eV}$ eine Übereinstimmung mit dem DFT-Potential besteht (dunkelblaue Kurven)⁶. Der anziehende Teil des Potentials wird mit diesem Ansatz natürlich nicht wiedergegeben. Zum Vergleich ist für oberhalb O1 auch das OCB-Potential mit einer auf 80% reduzierten Abschirmlänge (angepasst an die Ergebnisse der klassischen Regenbogenstreuung)

⁵ Mit 64 Prozessorkernen dauerte die Berechnung des Potentials für $7 \cdot 16 \cdot 23 = 2576$ He-Positionen vor der Oberfläche etwa 2 Wochen.

⁶ Die Elektronendichte ergibt sich aus der DFT-Berechnung für die Oberfläche ohne He-Atom.

ingezeichnet (orange).

Abbildung 4.21b zeigt die resultierende Korrugation des gemittelten Wechselwirkungspotentials für Streuung in [01]-Richtung für die drei Modelle. Entscheidender Unterschied ist der Beginn der Korrugation bei Null für $E_{\perp} = 0$ eV beim OCB-Potential. Trotz fehlenden anziehenden Teils des Potentials weist die Korrugation des Esbjerg-Nørskov-Ansatz bei sehr kleinen Senkrechterenergien einen Wert oberhalb $\Delta z = 0,15$ Å wie beim DFT-Potential auf. Die Beugungskarte und die Intensitätsmodulation der nullten Ordnung stimmen für diese beiden Potentiale gut überein. Mit dem Ansatz von Esbjerg und Nørskov kann also durch Skalierung mit einem DFT-Potential für wenige He-Positionen vor der Oberfläche eine ausreichend gute Beschreibung der Beugung erzielt werden. Dies ermöglicht den Test einer Vielzahl von Strukturmodellen oder deren iterative Verbesserung in einer praktikablen Zeit. Bei der Verwendung der Superposition von OCB-Paarpotentialen ergibt sich eine deutliche Verschiebung der Intensitätsoszillation. Die Periode ist zwar vergleichbar mit den anderen Potentialen, da der Anstieg der Korrugation ähnlich ist, aber durch den Beginn der Korrugation bei Null für $E_{\perp} = 0$ eV kommt es zu einem Versatz der Phase. Im Gegensatz zur harten Wand ist bei der Trajektorienimulation im weichen Potential die Intensitätsmodulation bei einer bestimmten Senkrechterenergie auch durch die Korrugation bei kleineren Energien bestimmt.

4.6 Zusammenfassung

Die atomare Struktur einer 1 ML dicken SiO₂-Schicht auf Mo(112) wurde mit drei Methoden der streifenden Atomstreuung untersucht [22, 23, 32–34]. Zwei sehr verschiedene Modelle werden derzeit in der Literatur kontrovers diskutiert.

Die Präparation der Schicht erfolgte ähnlich zu beschriebenen Rezepten durch Aufdampfen von 1,2 ML Silizium auf einer sauerstoffbedeckten Molybdän-Oberfläche in etwa 10^{-8} mbar Sauerstoffatmosphäre und anschließendem Ausheilen bei etwa 1200 K im UHV. Dies führt zu einer gut geordneten $c(2 \times 2)$ -Überstruktur und vollständiger Oxidation des Siliziums. Doch auch bei deutlich abweichenden Prozeduren ergaben sich die gleichen Signaturen in den Messdaten zur atomaren Anordnung.

Die klassische Regenbogenstreuung am präparierten Film ermöglichte durch Vergleich mit Trajektorienimulationen die Unterscheidung der beiden Modelle. Während das network-Modell zu einer guten Übereinstimmung von Experiment und Simulation führte, kann das cluster-Modell aufgrund deutlicher Diskrepanzen ausgeschlossen werden.

Die Ionenstrahltriangulation ermöglicht die Bestimmung lateraler Atompositionen mit hoher Genauigkeit. Die Simulation bestätigte auch hier das network-Modell. Durch Variation des Einfallswinkels können unterschiedliche Tiefenbereiche der Oberfläche untersucht werden. Dadurch konnten die charakteristischen Einbrüche in den einzelnen Triangulationskurven eindeutig den verschiedenen

oberen Atomlagen im network-Modell zugeordnet werden.

Die Methode der Beugung schneller Atome wurde zum ersten Mal an einer ultradünnen, kristallinen Schicht angewendet. Aus dem Abstand der Beugungslinien für Streuung entlang verschiedener Oberflächenrichtungen wurde eine $c(2 \times 2)$ -Einheitszelle abgeleitet. Die Simulation der Intensitäten der einzelnen Beugungsordnungen bestätigen die Atomanordnung für das network-Modell und stehen im klaren Widerspruch zum cluster-Modell. Durch Modifikation des network-Modells konnte die Sensitivität dieser interferometrischen Methode auf vertikale Atompositionen auf wenige 10^{-2} Å abgeschätzt werden.

Kapitel 5

O/Mo(112)

Molybdän und Molybdänoxide werden industriell als Katalysator für die selektive Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen, die Entschwefelung von Mineralölprodukten sowie die Reduktion von Stickoxiden genutzt. Zukünftig könnte die Kohleverflüssigung mit Hilfe von Molybdänkatalysatoren an Bedeutung gewinnen [137]. Molybdän-Einkristalle wurden häufig als Substrat für die Präparation ultradünner Oxidschichten verwendet, um die Eigenschaften für die Nutzung in elektronischen Bauteilen, als Schutzfilme gegen Korrosion sowie als Träger in der heterogenen Katalyse zu untersuchen. Die Grundlage dafür ist meist die Adsorption und Dissoziation von Sauerstoff auf der Metalloberfläche, die teilweise mit einer Rekonstruktion der Oberfläche verbunden ist [137]. Auch die Herstellung von Molybdänoxidfilmen durch Oxidation von Molybdän beginnt mit der Ausbildung chemisorbierter Sauerstoffschichten [138].

5.1 Bisherige Untersuchungen

Auf den niedrigindizierten (001), (110) und (111)-Oberflächen von Molybdän wurde die Adsorption von Sauerstoff und die Ausbildung von Oxidschichten ausgiebig untersucht ([138, 139] und enthaltene Referenzen). Die (112)-Oberfläche des bcc-Kristalls zeichnet sich durch dichtgepackte Atomketten in $[\bar{1}\bar{1}1]$ -Richtung mit relativ breiten Tälern dazwischen aus. Dies ermöglicht eine Vielzahl an verschiedenen Adsorptionsplätzen (Abbildung 5.2a).

McAvoy *et al.* [142] beobachteten bei geringen Mengen Sauerstoff an der Oberfläche (9×3) - und (12×6) -LEED-Reflexe. Diese Überstrukturen wurden in keinen der folgenden Untersuchungen gefunden und sind vermutlich auch durch Kohlenstoff an der Oberfläche verursacht [142]. Die erste systematische Untersuchung der Adsorption von Sauerstoff auf Mo(112) für relativ niedrige Bedeckungen stammt von Fukui *et al.* [141]. Mit zunehmender O_2 -Dosis¹ beobachteten sie mit LEED bei 0,4 L O_2 die Ausbildung einer Struktur ähnlich einer $c(2 \times 4)$ -Einheitszelle. Es folgen bei 0,8 L $p(2 \times 1)$ -Überstrukturereflexe, bei 1,3 L eine Kombination aus $c(4 \times 2)$ - und $p(1 \times 2)$ -Struktur, bei 1,7 L eine $p(1 \times 2)$ - und bei deutlich mehr als 2 L eine $p(1 \times 3)$ -Einheitszelle. Dabei weisen die Beugungsreflexe unterschiedliche Ausdehnungen auf und es kommt zu diversen, teils diffusen Übergangs- bzw. Mischstruk-

¹ Einheit der Dosis: 1 Langmuir = 1 L = $1 \cdot 10^{-6}$ torr · s $\approx 1,33 \cdot 10^{-6}$ mbar · s

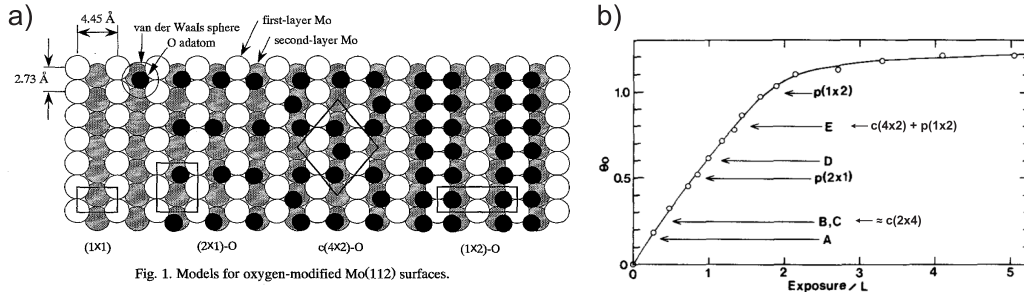


Fig. 1. Models for oxygen-modified Mo(112) surfaces.

Abbildung 5.1: a) Draufsicht der verschiedenen Strukturmodelle von O/Mo(112) bei unterschiedlicher Bedeckung (aus [140]). b) Sauerstoff-Bedeckung aus AES-Messungen als Funktion der O₂-Dosis. Die Werte wurden so skaliert, dass die p(2 × 1)-Überstruktur einer Bedeckung von $\Theta_{\text{O}} = 0,5$ entspricht (modifiziert aus [141]).

turen. Die aufgestellten schematischen Modelle sind in Abbildung 5.1a dargestellt [140, 141]. Alle Modelle basieren auf der Zuordnung der Bedeckung $\Theta_{\text{O}} = 0,5$ für die p(2 × 1)-Überstruktur (Abbildung 5.1b). Aus HREELS-Messungen wurde dabei auf Muldenplätze für die adsorbierten Sauerstoffatome der p(1 × 2)-Struktur geschlossen [143] (Abbildungen 5.1a und 5.2b E). Bei Santra *et al.* [144] ergaben sich für die p(1 × 2)-Struktur die gleichen Adsorptionsplätze, jedoch mit einer „missing-row“-Rekonstruktion der Molybdän-Oberfläche (Abbildung 5.2b D). Dabei fehlt jede zweite Reihe Mo-Atome in $[\bar{1}\bar{1}1]$ -Richtung. Die DFT-Berechnungen zur Bindungsenergie verschiedener Adsorptionsplätze von Kiejna und Nieminen [145] deuten auf Brückenplätze auf der obersten Mo-Kette für Bedeckungen unter 1 L und Muldenplätze für p(1 × 2) hin. Neuere DFT-Untersuchungen von Sierka *et al.* [137], bei denen ein genetischer Algorithmus zur Suche nach stabilen Strukturen verwendet wurde, identifizierten die in Abbildung 5.2b gezeigten Modelle. Das Modell B mit missing-row-Rekonstruktion weist dabei die energetisch bevorzugte Atomanordnung auf. Im Gegensatz zu den bis dahin vorgeschlagenen Modellen sind die O-Atome in Muldenplätzen an nur ein Atom der obersten Molybdän-Kette und zwei Atome der zweiten Lage gebunden. Weiterhin befinden sich Sauerstoffatome auf Brückenplätzen in einer tieferen Lage. Die Anwesenheit verschiedener Adsorptionsplätze wird durch XPS-Messungen der gleichen Arbeit gestützt.

Für sehr hohe Sauerstoffdosierungen kommt es bei etwa 300 L zur Ausbildung einer p(1 × 3)-Überstruktur und bei etwa 1000 L O₂ zu einer p(2 × 3)-Struktur. Sie werden als Vorstufe für die Bildung einer MoO₂-Schicht angesehen [138, 144]. Für die aufgestellten Modelle mit missing-row-Rekonstruktion wurden Muldenplätze und bei Schroeder *et al.* auch on-top-Positionen angenommen [139, 144, 146]. Die DFT-Untersuchungen von Sierka *et al.* [137] führten zur Schlussfolgerung, dass das energetisch stabilste Modell der p(1 × 3) nur in Kombination mit der p(1 × 2)-Struktur an der Oberfläche existieren kann. Der Strukturvorschlag von Schroeder *et al.* für die p(2 × 3) wurde von Kiejna und Nieminen [145] auf der Basis von

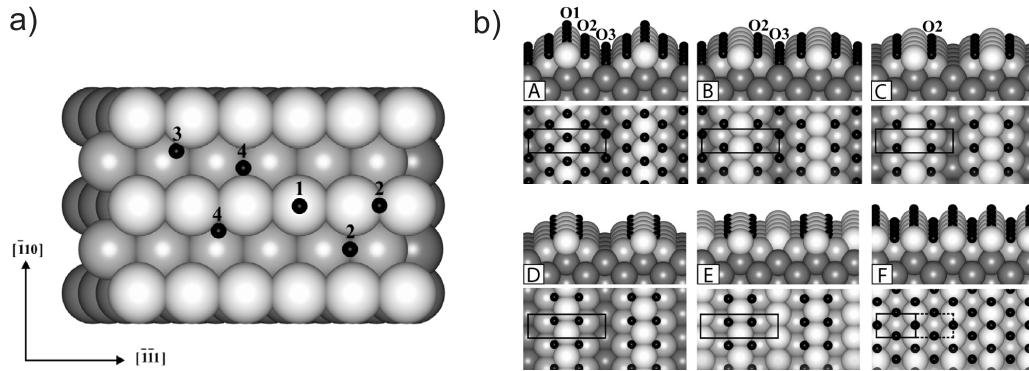


Abbildung 5.2: a) Draufsicht der Mo(112)-Oberfläche und mögliche Adsorptionsplätze: 1 on-top, 2+3 Brückenplätze, 4 dreifach koordinierte Muldenplätze. b) DFT-optimierte Strukturmodelle für p(1×2) O/Mo(112) (aus [137]). Sauerstoffatome sind durch kleine schwarze und Molybdänatome durch große graue Kugeln illustriert.

DFT-Stabilitätsrechnungen modifiziert. Dabei wurde jedoch die relativ geringe Sauerstoff-Bedeckung $\Theta_{\text{O}} = 2/3$ nicht variiert. Mittels PES-, STM und IRAS-Messungen sowie DFT-Berechnungen haben Kaya *et al.* [138] herausgefunden, dass die p(2×3)-Überstruktur nicht durch Sauerstoffadsorbate sondern durch eindimensionale Molybdänoxidketten mit $\Theta_{\text{O}} \approx 2$ gebildet wird.

5.2 Sauerstoffadsorption auf Mo(112)

5.2.1 Überstrukturphasen

Nach Präparation der Mo(112)-Oberfläche (siehe Abschnitt 4.2) erfolgte die Sauerstoffadsorption bei O₂-Partialdrücken zwischen $1 \cdot 10^{-8}$ und $5 \cdot 10^{-6}$ mbar in der UHV-Kammer bei Proben Temperaturen zwischen 500 und 1400 K. Die Charakterisierung der Oberfläche erfolgte zunächst nur mit LEED und AES. Bei Temperaturen unter 800 K sind die Überstrukturreflexe relativ verschwommen. Scharf definierte Spots und damit eine gute Ordnung der Adsorbatstruktur wird nach Sauerstoffadsorption bei $T = 900$ K beobachtet. In Abbildung 5.3 sind die LEED-Bilder der sauberen Oberfläche sowie nach Zugabe der angegebenen Dosis O₂ bei $T = 900$ K gezeigt. Es ergeben sich Überstrukturen im Wesentlichen wie von Fukui *et al.* [141] beschrieben, jedoch mit deutlich schärferen Beugungsreflexen. Die jeweils benötigte Dosis ist hier etwa um einen Faktor 2 größer. Im Vergleich zu Sierka *et al.* [137] ist die Dosis für die p(1×2) hier etwa um einen Faktor 2 kleiner.

Bei der c(2×4)-Überstruktur bei 0,8 L O₂ sind die $[h+\frac{1}{2}\alpha]$ -Reflexe (h ganzzahlig und α beliebig) meist sehr schwach und breit oder werden gar nicht beobachtet, sodass eine p(1×2)-Einheitszelle vorliegt. Die als pg(2×1) identifizierte Überstruktur wurde bisher nur mit p(2×1) ohne die Gleitspiegelsymmetrie bezeichnet [140, 141, 145]. Die Konsequenzen dieser nicht berücksichtigten Symmetrie wer-

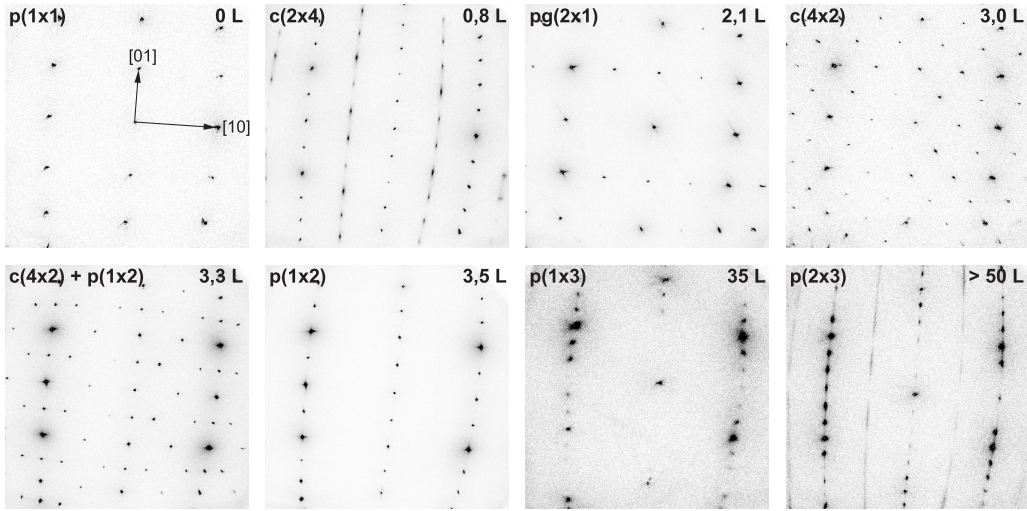


Abbildung 5.3: LEED-Bilder aufgenommen einer Elektronenenergie von $E=100$ eV an der Mo(112)-Oberfläche sowie an verschiedenen Sauerstoffadsorbatstrukturen nach Präparation bei $T = 600$ K und unterschiedlichen O_2 -Dosen.

den in Abschnitt 5.3 erläutert. Die $c(4 \times 2)$ -Struktur wurde bislang nur in Kombination mit der bei etwas höherer O_2 -Dosis (3,5 L) folgenden $p(1 \times 2)$ -Struktur beobachtet. In einem sehr kleinen Dosisbereich findet ein kontinuierlicher Übergang zwischen diesen beiden Überstrukturen statt mit unterschiedlichen Anteilen beider Domänen. Auch minimal oberhalb von 3,5 L gibt es eine veränderte Oberflächenstruktur. Sie weist ebenfalls eine $p(1 \times 2)$ -Einheitszelle auf, jedoch sind die Reflexe etwas länglich und verkippt (ohne Abbildung). Die Signaturen in den entsprechenden IST-Kurven unterscheiden sich; die Ergebnisse bei der höheren Dosis werden aber aufgrund der geringeren Ordnung hier nicht beschrieben. Mit zunehmender Dosis werden diffuse LEED-Bilder beobachtet, die von Sierka *et al.* mit $p(1 \times 2)+p(1 \times 3)$ bezeichnet werden. Eine reine $p(1 \times 3)$ -Überstruktur tritt nur sehr selten bei etwa 35 L auf. Ab Sauerstoffdosen von 50 L werden die $p(1 \times 3)$ -Reflexe deutlich schärfer und es treten schmale $[h + \frac{1}{2} \alpha]$ -Streifen auf. Dies ist die in der Literatur beschriebene $p(2 \times 3)$ -Struktur [137–139, 146].

Wird Sauerstoff bei einer höheren Temperatur als die meist verwendeten $T = 900$ K adsorbiert, so ergibt sich die gleiche Abfolge der Überstrukturen. Dies wird in dem „Phasendiagramm“ in Abbildung 5.4 ersichtlich². Die einzelnen Sauerstoff-Phasen sind farblich gekennzeichnet, wobei die Übergänge wie beschrieben in der Regel fließend sind. Zur Erstellung dieses Diagramms wurden in etwa 50 Messungen mit unterschiedlicher Dosis und Temperatur Sauerstoff auf der sauberen Mo-Oberfläche adsorbiert. Die Variation der Dosis erfolgte durch Veränderung des O_2 -Partialdrucks, wobei immer 80 Sekunden lang Sauerstoff angeboten wurde. Es hat sich herausgestellt, dass es keinen Unterschied macht, ob die Adsorption für

² Es liegt kein Phasendiagramm im eigentlichen Sinne vor, da die Untersuchung der jeweiligen Überstruktur bei Raumtemperatur erfolgte

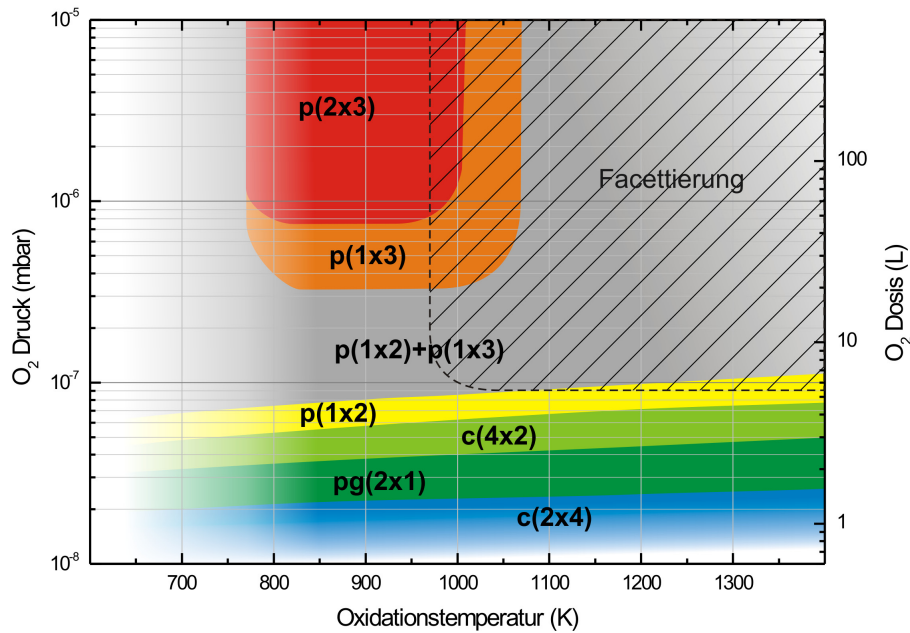


Abbildung 5.4: Mittels LEED bei Raumtemperatur bestimmte Überstrukturphasen nach Adsorption bei verschiedenen Probertemperaturen und Sauerstoffpartialdrücken bzw. -dosierungen (Zeit jeweils 80 s).

kurze Zeit bei hohem Druck oder für längere Zeit bei niedrigem Druck geschieht. Allein die Dosis ist entscheidend. Mit zunehmender Temperatur werden etwas höhere Dosen zur Ausbildung der Strukturen benötigt. Dies kann mit einem sich reduzierenden Haftkoeffizienten erklärt werden. Oberhalb von etwa 1000 K kommt es bei Sauerstoffdosen von mehr als 6 L zur Ausbildung von Facetten an der Oberfläche, was sich durch sternförmige LEED-Reflexe bemerkbar macht (ohne Abbildung). Schroeder *et al.* [146] folgerten aus STM-Untersuchungen die Bildung von MoO₂(010)-Filmen mit einem großen Anteil an (110)-Facetten bei hohen Sauerstoffdosierungen. Die Oberflächenrauigkeit erhöht sich dadurch erheblich.

Die mittels AES bestimmte Menge an Sauerstoff an der Oberfläche ist bis zur p(1 × 2)-Struktur näherungsweise proportional zur Sauerstoffdosis (ähnlich Abbildung 5.1b von Fukui *et al.*). Da die Bildung der Überstrukturen nur von der Dosis abhängt, scheint die Struktur an der Oberfläche allein durch die Stoffmenge an Sauerstoff an der Oberfläche bestimmt zu sein (bei Temperaturen über 800 K). Dass dies in der Tat der Fall ist, zeigen die Untersuchungen durch Ausheilen der Probe im UHV. Ausgehend von den bei $T = 900$ K mit unterschiedlichen O₂-Dosen präparierten Adsorbatstrukturen wurde die Oberfläche für 5 min im UHV ausgeheilt. Aus etwa 50 solcher Ausheilschritte mit anschließenden LEED-Messungen wurde das Diagramm in Abbildung 5.5 erstellt. Wird eine Struktur höherer Bedeckung ausgeheilt, so bilden sich Strukturen aus wie sie bei geringerer Bedeckung beobachtet werden. Schwächer gebundene Adsorbata-

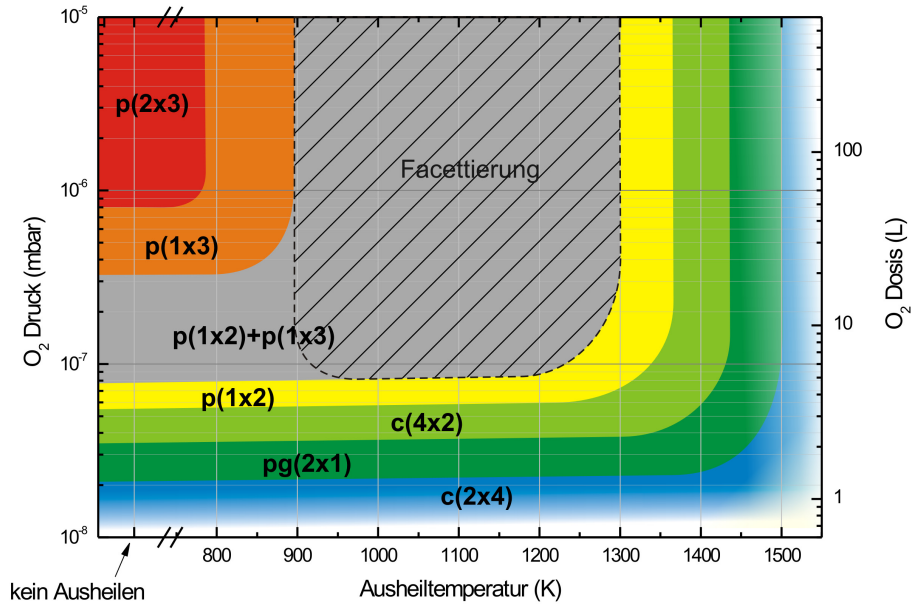


Abbildung 5.5: Mittels LEED bestimmte Überstrukturphasen nach Ausheilen der verschiedenen Adsorbatstrukturen im UHV für 5 min.

tome desorbieren mit zunehmender Temperatur und allein aufgrund der Menge des an der Oberfläche verbleibenden Sauerstoffs ergeben sich die Überstrukturen in umgekehrter Reihenfolge zur Adsorption. Dies ist besonders bemerkenswert, da sich auch die $p(2 \times 3)$ -Oxidschicht und die „missing-row“-Rekonstruktion der $p(1 \times 2)$ wieder in sehr gut geordnete Adsorbatstrukturen mit unrekonstruierter Mo-Oberfläche überführen lassen. Dabei wird auch der Bereich der starken Facettenbildung durchschritten.

5.2.2 Untersuchung der Adsorption

Sämtliche LEED-Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Um auch Informationen über die Ordnung an der Oberfläche bei höheren Temperaturen zu gewinnen, wurde die Intensität spekulär gestreuter He-Atome ($E = 2 \text{ keV}$) während der Adsorption bei $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ aufgezeichnet³ (Abbildung 5.6a). Dies entspricht einer Rate von etwa 1 L/min . Die Streuung erfolgte dabei in random-Richtung unter einem Einfallswinkel von $\Phi_{\text{in}} = 1,6^\circ$. Nach dem Öffnen des Dosierventils sinkt die Spekularintensität schnell ab, da die ersten adsorbierten Atome die Oberflächenrauigkeit stark erhöhen. Das Ausgangsniveau schwankt aufgrund unterschiedlicher anfänglicher Oberflächengüte relativ stark. Anschließend bilden sich einzelne Maxima aus, die mittels LEED-Messungen den angegebenen Überstrukturen zugeordnet werden können. Die Maxima der $c(4 \times 2)$ - und

³ Der Sauerstoffdruck muss sehr präzise gemessen werden und mit dem Druck vor dem Öffnen und nach dem Schließen des Dosierventils bei geheiztem Target korrigiert werden.

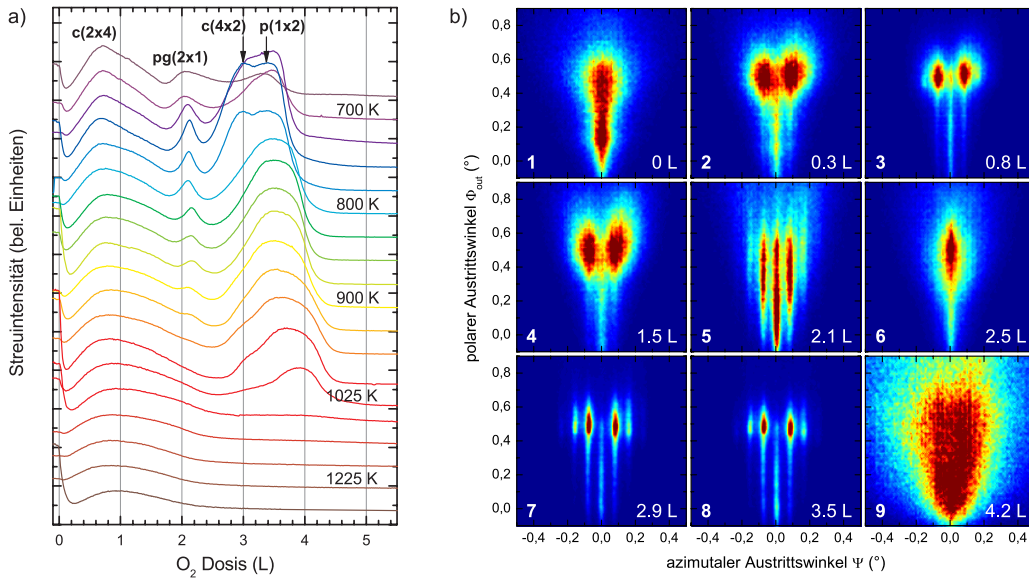


Abbildung 5.6: a) Intensität spekular gestreuter 2 keV He-Atome in random-Richtung ($\Phi_{\text{in}} = 1,6^\circ$) während der Adsorption von Sauerstoff bei einem Druck von $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-8}$ mbar für verschiedene Temperaturen der Probe. b) Beugungsbilder (2 keV He, $\Phi_{\text{in}} = 0,5^\circ$, [11]-Richtung) während mehrerer Adsorptionsschritte mit zunehmender O₂-Dosis.

$p(1 \times 2)$ -Struktur liegen sehr dicht beieinander und können teilweise nicht getrennt werden. Dies kann durch den fließenden Übergang mit gleichzeitig an der Oberfläche existierenden Phasen erklärt werden. Direkt danach fällt die spekular reflektierte Intensität auf Null ab. Es bildet sich die sehr raue $p(1 \times 2) + p(1 \times 3)$ -Mischstruktur aus. Nach Erhöhen des Sauerstoffpartialdrucks konnte auch bei 200 L O₂ kein Anstieg der Intensität durch Ausbildung einer $p(2 \times 3)$ -Struktur beobachtet werden. Wird eine zu niedrige Temperatur unter 700 K gewählt, so sind die Intensitätssoszillationen deutlich schwächer. Insbesondere scheint keine Umordnung der Molybdän-Oberfläche z.B. durch Bildung einer „missing-row“-Rekonstruktion möglich zu sein. Mit steigender Temperatur verschieben sich die einzelnen Maxima hin zu höheren O₂-Dosen. Dies wurde auch schon in Abbildung 5.4 deutlich und einer geringen Reduktion des Haftkoeffizienten zugeschrieben. Für Temperaturen über 1025 K bilden sich keine deutlichen Maxima mehr aus. Bis zur Temperatur von etwa 1300–1500 K, bei der Desorption einsetzt, liegen die Adsorbatatome in einer ungeordneten Phase vor und sind relativ frei beweglich (zweidimensionales Gas/Flüssigkeit [6, 147]). Damit kann das „Phasendiagramm“ für die verschiedenen Ausheiltemperaturen in Abbildung 5.5 erklärt werden. Beim Abkühlen der Probe kommt es zu einem Übergang in eine der geordneten Überstrukturen, je nach dem wie hoch die Probe ausgeheilt wurde und sich die Bedeckung durch Desorption reduziert hat. Dieser Ordnung-Unordnung-Übergang in verschiedene geordnete Phasen bei tieferen Temperaturen [147, 148] wurde z.B.

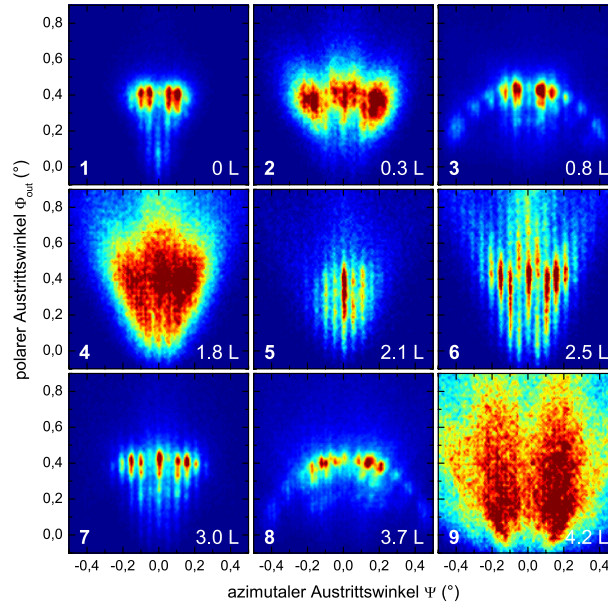


Abbildung 5.7: Beugungsbilder (1,3 keV He, $\Phi_{\text{in}} = 0,4^\circ$, [10]-Richtung) während mehrerer Adsorptionsschritte mit zunehmender O_2 -Dosis.

beim System O/W(110) durch ein zweidimensionales Gittergas-Modell theoretisch beschrieben [149–151]. Bei O/Mo(112) scheinen bei $T > 700$ K auch die Energiebarrieren für die Diffusion von Substratatomen überschritten zu sein, sodass auch eine Rekonstruktion der Oberfläche reversibel möglich ist.

Die Intensitätsoszillationen bei der Adsorption gibt Auskunft über die Oberflächenbeschaffenheit. Dadurch lassen sich leicht optimale Dosierungen für die einzelnen Überstrukturen ermitteln und ggf. die Adsorption unterbrechen. Um auch Informationen über die atomare Struktur zu bekommen, wurden zum ersten Mal Messungen der Beugung schneller Atome während der Präparation von Adsorbatstrukturen oder dünnen Schichten durchgeführt (Abbildungen 5.6b und 5.7). Dazu wurde die Adsorption bei den angegebenen Dosen unterbrochen und Streuverteilungen aufgenommen. Prinzipiell kann dies auch *in-situ* geschehen. Beim derzeitigen Aufbau der Messapparatur erzeugt die Probenheizung jedoch ein zu starkes Rauschsignal im MCP-Detektor. Die Adsorption erfolgte bei einer Proben temperatur von 900 K und einem Druck von $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Es wurden 2 keV He-Atome unter einem Einfallswinkel $\Phi_{\text{in}} = 0,5^\circ$ in [11]-Richtung (Abbildung 5.6b) und 1,3 keV He-Atome und $\Phi_{\text{in}} = 0,4^\circ$ in [10]-Richtung (Abbildung 5.7) an der Oberfläche gestreut. Für sauberes Mo(112) kann nur in [10]-Richtung mit breitem Oberflächenkanal ein Beugungsbild wie in Abbildung 4.13 aufgenommen werden. Bei niedriger Spekularintensität in random-Richtung ergeben sich in Kanalrichtung sehr breite Verteilungen, teilweise mit noch erkennbarem Regenbogen, aber meist keine Beugungslinien (Bild 2, 4, 6, 9). Für Bedeckungen mit gut geordneten Überstrukturen können definierte Beugungsbilder beobachtet

werden. Der Beugungslinienabstand ist in Abbildung 5.6b für die Streuung in $[11]$ -Richtung immer gleich und entspricht einer Symmetriebreite von $d_{[11]} = 2,33 \text{ \AA}$. Für Streuung in $[10]$ -Richtung folgen $d_{[10]} = 8,92 \text{ \AA}$ für $c(2 \times 4)$, $d_{[10]} = 4,46 \text{ \AA}$ für $pg(2 \times 1)$ und $c(4 \times 2)$ und wieder $d_{[10]} = 8,92 \text{ \AA}$ für die $p(1 \times 2)$ -Struktur. Alle Symmetriebreiten entsprechen den erwarteten Werten, wie im nächsten Abschnitt 5.3 gezeigt wird. Durch die Beugungsmessungen können also ähnlich zu RHEED oder LEED [148, 152–154] während der Adsorption Informationen über die Einheitszellengröße der jeweiligen Überstruktur gewonnen werden. Dies könnte insbesondere für Systeme interessant sein, bei denen der Beschuss mit Elektronen Veränderungen der Atomanordnung oder die Schädigung adsorbierter Moleküle hervorruft.

5.3 Oberflächensymmetrie mittels Beugung schneller Atome

An den gut geordneten Adsorbatstrukturen wurden Messungen der Beugung schneller Atome durch Streuung von He-Atomen durchgeführt. An der $p(2 \times 3)$ -Struktur konnten auch bei Projektilenergien von 1 keV nur überzählige Regenbogen beobachtet werden. Eine quantitative Auswertung ist aufgrund der komplexen Oberflächenstruktur nicht erfolgt. Bei der $p(1 \times 3)$ -Struktur ergab sich ein sehr breites und diffuses Streubild. Die geringe Ordnung bei dieser Schicht konnte auch schon aus den LEED-Bildern geschlossen werden. Detaillierte Beugungsuntersuchungen wurden für die vier Überstrukturen mit geringerer Sauerstoffbedeckung durchgeführt.

In Abbildung 5.8 sind die Beugungskarten bei Streuung von 2 keV He-Atomen an den Überstrukturen mit zunehmender Bedeckung von oben nach unten für die Oberflächenrichtungen $[10]$, $[01]$ und $[11]$ dargestellt. Davon abweichende Projektilenergien oder Streurichtungen sind in den Bildern angegeben. Es ergeben sich teilweise sehr interessante und neue Strukturen, die von den üblichen Mustern der Beugungskarten wie in der rechten Spalte abweichen. Darauf wird in diesem Abschnitt noch eingegangen werden. Zunächst wird jedoch der Beugungslinienabstand für die Bestimmung der Symmetriebreiten diskutiert.

Die ermittelten Symmetriebreiten der beiden Überstrukturen mit sehr geringer Sauerstoffbedeckung sind in Tabelle 5.1 für jeweils vier Oberflächenrichtungen den theoretischen Breiten möglicher Einheitszellengrößen gegenübergestellt. Da es nur auf Vielfache der Breite der Substrateinheitszelle ankommt und die Genauigkeit der Symmetriebreitenbestimmung in den Kapiteln 4, 7 und 8 demonstriert wird, werden hier nicht die exakten Messwerte, sondern nur die nächsten theoretischen Werte angegeben. In den LEED-Bildern an der hier als $c(2 \times 4)$ bezeichneten Struktur sind meist nur die $p(1 \times 2)$ -Spots deutlich sichtbar. Für die Symmetriebreiten der $[10]$, $[01]$ und $[11]$ -Kanäle sind sowohl eine $p(1 \times 2)$ als auch eine $c(2 \times 4)$ -Einheitszelle möglich (Abbildung 5.9a). Der Beugungslinienabstand in $[12]$ -Richtung kann jedoch nur durch eine $c(2 \times 4)$ -Struktur erklärt werden (Ab-

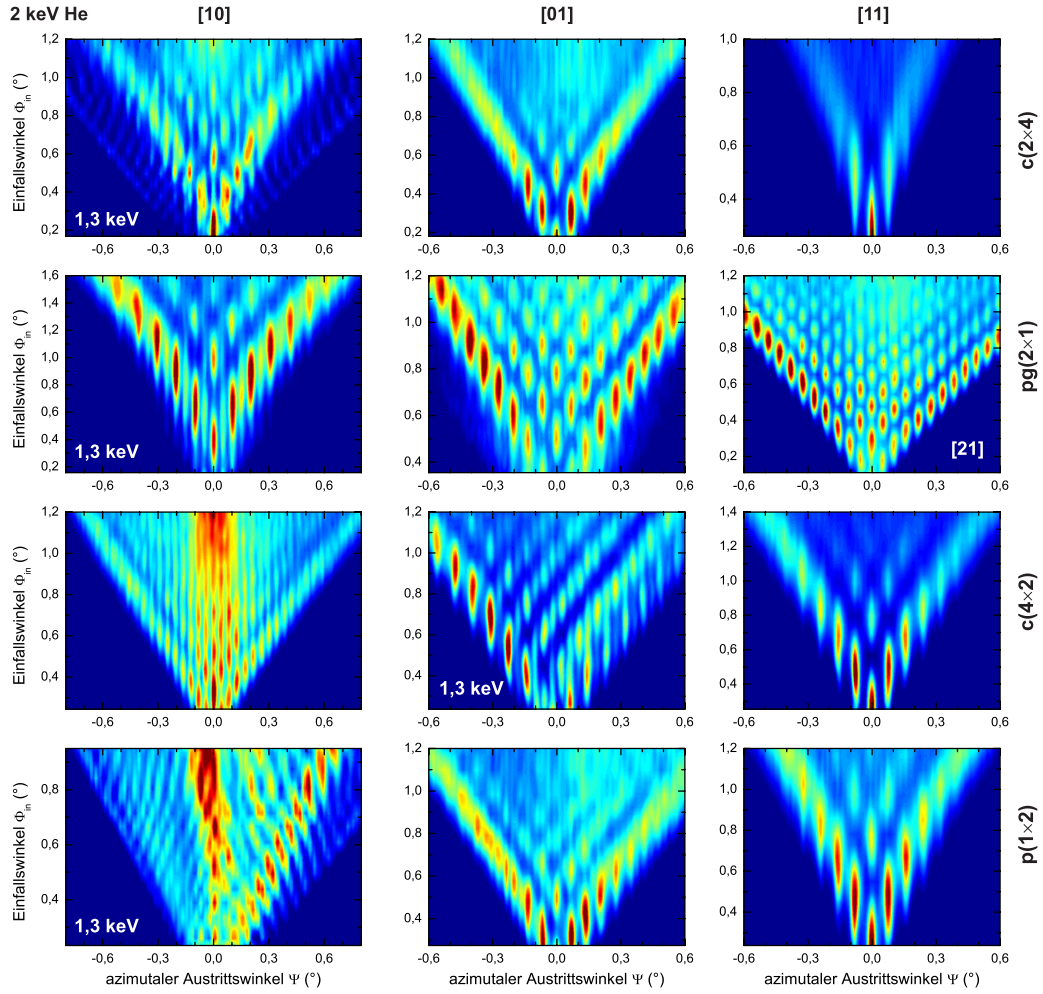


Abbildung 5.8: Beugungskarten für die Streuung von 2 keV He-Atomen an vier verschiedenen Sauerstoffadsorbatstrukturen mit von oben nach unten zunehmender Bedeckung entlang mehrerer Oberflächenrichtungen. Abweichende Projektilenergien oder Streurichtungen sind in den Beugungskarten gekennzeichnet.

bildung 5.9b).

Die hier als $pg(2 \times 1)$ bezeichnete Struktur wurde bisher immer nur mit $p(2 \times 1)$ beschrieben, obwohl auch in den LEED-Bildern von Fukui *et al.* [141] die $[h + \frac{1}{2} 0]$ -Spots nicht vorhanden sind (eigene Messung siehe Abbildung 5.3). Die Anwesenheit einer Gleitspiegelsymmetrie kann hier eindeutig auch durch die Beugung schneller Atome gezeigt werden. Bei einer $p(2 \times 1)$ -Einheitszelle ist die Symmetriebreite im Vergleich zur $p(1 \times 1)$ in Richtungen $[hk]$ mit geradem h und ungeradem k verdoppelt. Aus den Beugungslinienabständen folgt eine Verdoppelung in $[21]$ und $[23]$, aber nicht in $[01]$ -Richtung. Dies kann durch Gleitspiegelebenen in dazu senkrechter Richtung erklärt werden. Im reziproken Raum wird der Ab-

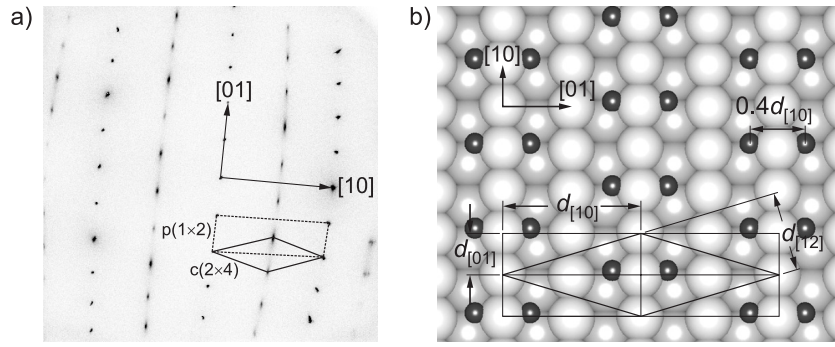


Abbildung 5.9: a) LEED-Bild und b) Modell der $c(2 \times 4)$ -Überstruktur mit den Symmetriebreiten für verschiedene Streurichtungen. Aus der azimuthalen Intensitätsmodulation der Beugungslinien kann zusätzlich der Abstand der Sauerstoffketten in $[10]$ -Richtung gewonnen werden.

stand der Gitterstäbe bei FAD senkrecht zur Streurichtung untersucht. Dementsprechend ist im Vergleich zur $p(2 \times 1)$ -Struktur der Beugungslinienabstand bei Streuung in $[01]$ verdoppelt, während er im LEED-Bild in $[10]$ -Richtung verdoppelt ist. Aus der Gleitspiegelsymmetrie folgt unmittelbar die Anwesenheit von zwei Sauerstoffatomen in der Einheitszelle (siehe Abbildung 5.13c). Die Bedeckung dieser Überstruktur beträgt demnach $\Theta_O = 1$ anstatt $\Theta_O = 0,5$ wie bisher angenommen. Da auch die Strukturmodelle der anderen Überstrukturen von Fukui *et al.* [140, 141, 155] auf dieser Annahme basieren, können sie bereits jetzt widerlegt werden.

Die aus den Beugungslinienabständen resultierenden Symmetriebreiten der $c(4 \times 2)$ - und $p(1 \times 2)$ -Struktur werden in Tabelle 5.2 mit möglichen Einheitszellengrößen verglichen. Die Ergebnisse der Beugung schneller Atome bestätigen die aus den LEED-Messungen abgeleiteten Bezeichnungen der Überstrukturen.

	Kanal	$d_{p(1 \times 1)}$	$d_{p(1 \times 2)}$	$d_{c(2 \times 4)}$	d_{exp}
$c(2 \times 4)$	$[10]$	4,46	8,92	8,92	8,92
	$[01]$	2,73	2,73	2,73	2,73
	$[11]$	2,33	2,33	2,33	2,33
	$[12]$	1,31	2,61	5,23	5,23
	Kanal	$d_{p(1 \times 1)}$	$d_{p(2 \times 1)}$	$d_{pg(2 \times 1)}$	d_{exp}
$pg(2 \times 1)$	$[10]$	4,46	4,46	4,46	4,46
	$[01]$	2,73	5,46	2,73	2,73
	$[21]$	1,73	3,46	3,46	3,46
	$[23]$	0,84	1,69	1,69	1,69

Tabelle 5.1: Theoretische und experimentelle Symmetriebreiten der $c(2 \times 4)$ - und $pg(2 \times 1)$ -Adsorbatstruktur für mehrere Oberflächenrichtungen (alle Werte in Å).

5.4 Beugung wie am Young'schen Doppelspalt

Die Beugungskarte der $c(2 \times 4)$ -Überstruktur in $[10]$ -Richtung (Abbildung 5.8 oben links) weist eine ungewöhnliche Intensitätsmodulation der Beugungslinien auf. Sie ist in Abbildung 5.10a zusammen mit der Streuverteilung für einen Einfallswinkel von $\Phi_{\text{in}} = 0,4^\circ$ nochmals vergrößert dargestellt. Es gibt einen äußeren Regenbogenwinkel für den die Intensität benachbarter Beugungslinien wie üblich annähernd gleich bleibt. Beim inneren Regenbogen variiert die Intensität mit einer Periodizität von etwa 2,5 Ordnungen. Während die 0. und 5. Ordnung hohe und die 2. und 3. mittlere Intensität aufweist, sind die Linien der 1. und 4. Ordnung nur sehr schwach. Diese Modulation ist insbesondere für negative azimuthale Austrittswinkel bis zur 20. Beugungsordnung deutlich sichtbar. Dabei muss angemerkt werden, dass der Beugungslinienabstand mit $\Delta\Psi = 0,024^\circ$ nicht viel größer als die mögliche Auflösung des Detektorsystems mit $\Delta\Psi = 0,015^\circ$ ist. In Abbildung 5.10b sind eine entsprechende Streuverteilung und Beugungskarte für die Streuung von He-Atomen mit einer Energie von 2 keV dargestellt. Die einzelnen Beugungslinien können nicht mehr aufgelöst werden und nur die Intensitätsmodulation bleibt bestehen⁴.

Die Periodizität 2,5 entspricht einer Breite $d' \approx d/2,5 = 3,58 \text{ \AA}$. Mit diesem Abstand ist keine periodische Anordnung von Ketten adsorbierter Atome möglich, da dafür ganzzahlige Vielfache oder Teiler der Symmetriebreite $d = 8,92 \text{ \AA}$ notwendig sind. Die Intensitätsmodulation muss also durch zwei äquivalente Ketten innerhalb der Einheitszelle hervorgerufen werden. Die Interferenz der an zwei

⁴ Nur anhand dieser Beugungskarte wäre für eine dickere Schicht auch eine periodische, kommensurable Überstruktur mit fünf Einheitszellen ($5 \cdot 3,58 \text{ \AA}$) auf vier Substratgitterabständen ($4 \cdot 4,46 \text{ \AA}$) möglich. Für die geringe Anzahl an Adsorbatatomen und angesichts der Messung mit 1,3 keV Atomen sowie der LEED-Messungen ist dies jedoch ausgeschlossen.

	Kanal	$d_{p(1 \times 1)}$	$d_{p(4 \times 2)}$	$d_{c(4 \times 2)}$	d_{exp}
$c(4 \times 2)$	[10]	4,46	8,92	4,46	4,46
	[01]	2,73	10,93	5,47	5,47
	[11]	2,33	4,66	2,33	2,33
	[21]	1,73	6,91	6,91	6,91
	[61]	0,72	2,87	2,87	2,87
	Kanal	$d_{p(1 \times 1)}$	$d_{p(1 \times 2)}$		d_{exp}
$p(1 \times 2)$	[10]	4,46	8,92		8,92
	[01]	2,73	2,73		2,73
	[11]	2,33	2,33		2,33
	[32]	1,01	2,01		2,01

Tabelle 5.2: Theoretische und experimentelle Symmetriebreiten der $c(4 \times 2)$ - und $p(1 \times 2)$ -Adsorbatstruktur für mehrere Oberflächenrichtungen (in \AA).

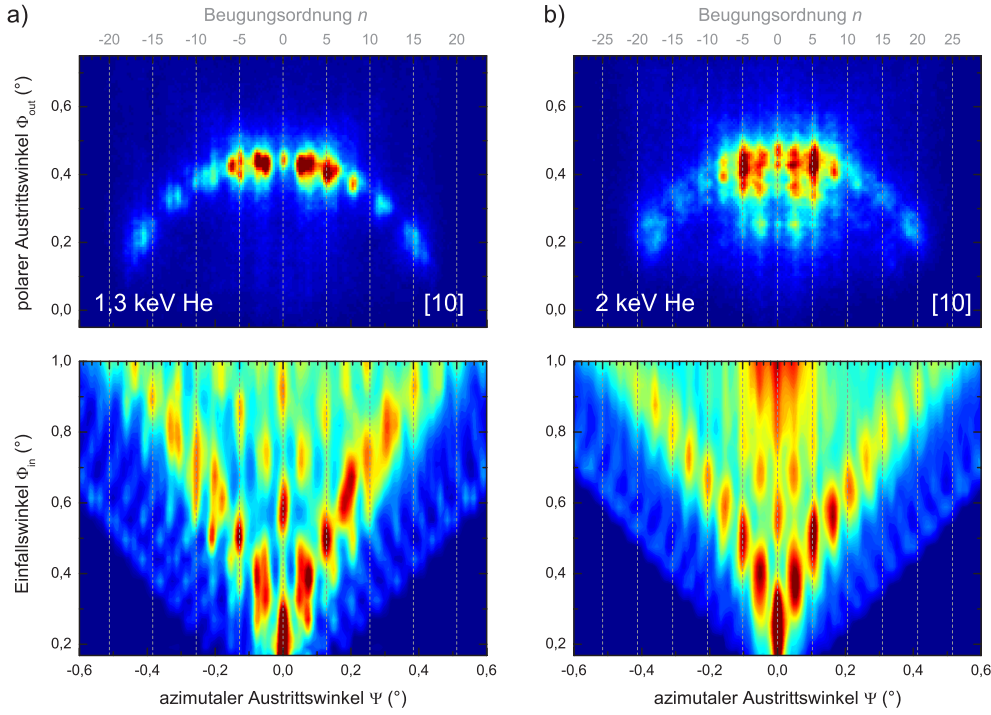


Abbildung 5.10: Streuverteilung mit Einfallswinkel $\Phi_{\text{in}} = 0,4^\circ$ (oben) und Beugungskarte (unten) für die Streuung von a) 1,3 keV und b) 2 keV He-Atomen an $c(2 \times 4)\text{O}/\text{Mo}(112)$ in $[10]$ -Richtung.

isolierten Atomketten mit Abstand d' gestreuten Materiewellen führt wie bei der Interferenz an einem Doppelspalt zu einem Beitrag zur Intensität gemäß⁵

$$|G_{d'}(\Psi)|^2 = \cos^2(\pi d' \sin \Psi / \lambda_{\text{dB}}). \quad (5.1)$$

Thomas Young demonstrierte in seinem berühmten Doppelspaltexperiment im Jahr 1801 die Wellennatur des Lichtes⁶ [91]. In ähnlichen Experimenten wurde später die Welleneigenschaften auch von schweren Teilchen demonstriert: Elektronen (1961) mit De-Broglie-Wellenlängen von $\lambda_{\text{dB}} = 5 \text{ pm}$ [157], Neutronen (1988) $\lambda_{\text{dB}} = 2000 \text{ pm}$ [158], Heliumatome (1991) $\lambda_{\text{dB}} = 100 \text{ pm}$ [159], C_{60} -Moleküle (1999) $\lambda_{\text{dB}} = 2,5 \text{ pm}$ [160] und große organische Moleküle (2011) $\lambda_{\text{dB}} \sim 1 \text{ pm}$ [161]. Für schnelle Atome mit De-Broglie-Wellenlängen unter 1 pm muss die Distanz zwischen den Spalten im Bereich der Atomabstände in Molekülen liegen. Dies wurde für die Streuung $\text{He} \rightarrow \text{H}_2^+$ demonstriert ($\lambda_{\text{dB}} = 0,1 \text{ pm}$) [162]. Die hier gestreuten 2 keV He-Atome besitzen De-Broglie-Wellenlängen von $\lambda_{\text{dB}} = 0,3 \text{ pm}$.

Für eine periodische Anordnung von Doppelspalten ergibt sich eine Intensität $I = |A|^2 \cdot |G|^2 \cdot |F|^2$, mit der Spaltfunktion $|A|^2$, dem beschriebenen Doppelspalt-

⁵ Dies folgt direkt aus dem Gitterfaktor für ein endliches Gitter (Gleichung (3.31)) mit $N = 2$.

⁶ Die Idee für dieses Experiment soll Young aus der Beobachtung der überzähligen Regenbögen beim atmosphärischen Regenbogen bekommen haben [156].

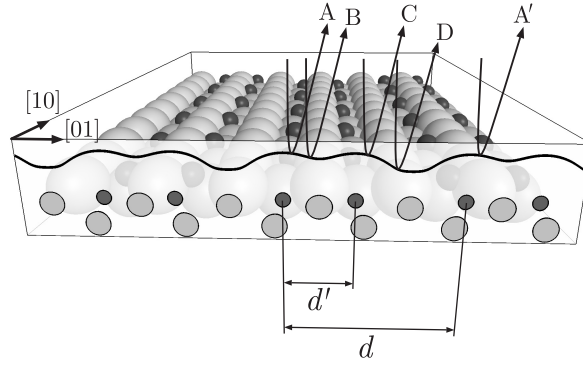


Abbildung 5.11: Illustration des Wechselwirkungspotentials und der Trajektorien in der Ebene senkrecht zur Streurichtung [10] für die $c(2 \times 4)$ -Struktur. Zur Beschreibung der Beugungsmessung kann nicht die Interferenz aller Beiträge A–D innerhalb der Symmetriebreite d verwendet werden. Es kommt vielmehr zur Interferenz entsprechend eines Young'schen Doppelspaltes an den beiden Sauerstoffketten mit Abstand d' .

faktor $|G_{d'}|^2$ und dem Gitterfaktor $|F_d|^2$. Der Strukturfaktor bei FAD ist durch die Form der Äquipotentialflächen bestimmt (Abschnitt 3.2.3). Da für eine periodische Fortsetzung zweier Atomketten die Äquipotentialflächen vor diesen beiden Ketten nicht vollständig identisch sein können (Abbildung 5.11), ist eine exakte Beschreibung der Messergebnisse nach dieser Formel eigentlich nicht zu erwarten. Doch auch die vollständige Interferenz von den vier Beiträgen A–D innerhalb der Einheitszelle nach Gleichung (3.20) führt zu keiner Übereinstimmung mit dem Experiment, da es dann zu komplexen Beugungsmustern wie in Abbildung 3.14a kommt. In der Tat ist eine Beschreibung entsprechend einer Doppelspaltanordnung möglich. Als Strukturfaktor $|A_{d'}|^2$ wird dabei die Intensitätsmodulation der überzähligen Regenbögen nur des Bereiches d' zwischen den beiden Atomketten verwendet. Damit kann der Winkelbereich innerhalb des inneren Regenbogens mit folgender Formel beschrieben werden

$$\begin{aligned}
 I_{\mathbf{I}} &= \left| \sum_{j=A,B} \sum_{k=0,1} \sum_{n=1}^N \sqrt{\sigma_j} \exp(2\pi i(\phi_j/2\pi + d' \cdot k \cdot \sin \Psi / \lambda_{dB} + d \cdot n \cdot \sin \Psi / \lambda_{dB})) \right|^2 \\
 &= \left| \sum_{j=A,B} \sqrt{\sigma_j} \exp(i\phi_j) \right|^2 \cdot \left| \sum_{k=0,1} \exp(2\pi i \cdot d' \cdot k \cdot \sin \Psi / \lambda_{dB}) \right|^2 \\
 &\quad \cdot \left| \sum_{n=1}^N \exp(2\pi i \cdot d \cdot n \cdot \sin \Psi / \lambda_{dB}) \right|^2 \\
 &= |A_{d'}|^2 \cdot |G_{d'}|^2 \cdot |F_d|^2
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

In Abbildung 5.12a sind die drei Beiträge zur Intensität in der Form von Beugungskarten als Funktion von Ψ und Φ_{in} dargestellt. Der Strukturfaktor wurde durch Simulation mit dem Harte-Wand-Modell bestimmt. Die dabei verwendete

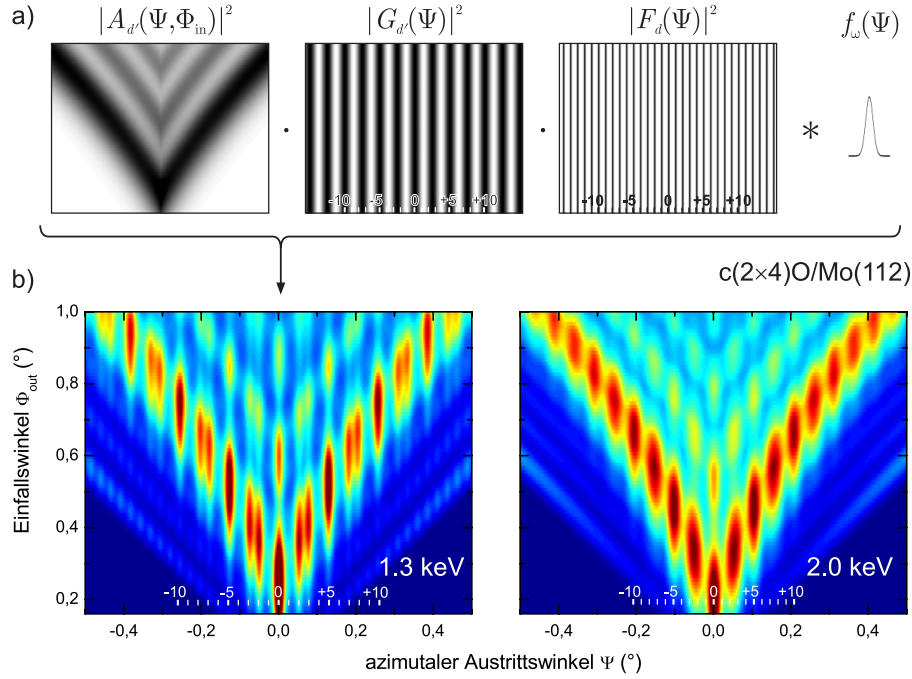


Abbildung 5.12: a) Intensitäten des Strukturfaktors, der Doppelspaltfunktion nach Gleichung (5.1) und des Gitterfaktors als die drei Beiträge zur Intensität $I_{\mathbf{I}}$ bei der Simulation der Beugungskarte an $c(2 \times 4)\text{O}/\text{Mo}(112)$. b) Die simulierten Beugungskarten stimmen sehr gut mit den Messungen in Abbildung 5.10 überein.

te Korrugation als Funktion des Einfallswinkels wurde so gewählt, dass der Regenbogenwinkel mit dem Experiment übereinstimmt. Wie in Abschnitt 3.2.4.3 beschrieben, werden die Intensitäten mit einer an das Experiment angepassten Funktion $f_{\omega}(\Psi)$ für die Beugungslinien gefaltet, wobei für $|F|^2$ eine Verteilung von Delta-Funktionen angenommen wird.

Oberhalb des inneren Regenbogenwinkels gibt es nur zwei Beiträge zur Interferenz, sodass für den Bereich des äußeren Regenbogens folgt

$$\begin{aligned}
 I_{\mathbf{II}} &= \left| \sum_{j=\text{C,D}} \sum_{n=1}^N \sqrt{\sigma_j} \exp(2\pi i(\phi_j/2\pi + d \cdot n \cdot \sin \Psi / \lambda_{\text{dB}})) \right|^2 \\
 &= \left| \sum_{j=\text{C,D}} \sqrt{\sigma_j} \exp(i\phi_j) \right|^2 \cdot \left| \sum_{n=1}^N \exp(2\pi i \cdot d \cdot n \cdot \sin \Psi / \lambda_{\text{dB}}) \right|^2 \\
 &= |A_{d-d'}|^2 \cdot |F_d|^2
 \end{aligned} \tag{5.3}$$

Die beiden Beiträge $I_{\mathbf{I}}$ und $I_{\mathbf{II}}$ können aufgrund unterschiedlicher Bereiche der Stoßparameter nicht einfach addiert werden. Da wie beschrieben die Interferenz

gemäß einer Doppelspaltanordnung bei einem kontinuierlichen Wechselwirkungspotential nicht vollständig erfüllt sein kann, wurden die Beiträge des inneren und des äußeren Regenbogens an die Intensitäten des Experiments angepasst: $I = \alpha I_{\text{I}} + \beta I_{\text{II}}$. Damit ergibt sich die in Abbildung 5.12b links gezeigte Beugungskarte. Im Bereich des äußeren Regenbogen erkennt man die Beugungslinien mit ähnlichen Intensitäten. Im inneren Bereich folgt durch die Doppelspaltfunktion $|G_{d'}|^2$ ein Intensitätsmodulation mit der Periode 2,5 Beugungsordnungen. Die Simulation ist in vollständiger Übereinstimmung mit dem Experiment in Abbildung 5.10. Dies gilt auch für die höhere Projektilenergie 2 keV. Durch den geringeren Beugungslinienabstand und die aufgrund höherer Senkrechterenergie breiteren Beugungslinien sind diese nicht mehr auflösbar. Im inneren Bereich ist die azimutale Intensitätsmodulation der Beugungslinien dann allein durch die Streuung am „Doppelspalt“ nach Gleichung (5.1) definiert.

Aus dem Abstand $d' \approx d/2,5 = 3,58 \text{ \AA}$ der Sauerstoffketten kann direkt auf die Position der Sauerstoffatome in der Einheitszelle geschlossen werden. Mit der $c(2 \times 4)$ -Einheitszelle, der Bedeckung $\Theta_{\text{O}} = 0,5$ und d' sind nur zwei Varianten möglich. Eine davon wurde bereits in den Abbildungen 5.9b und 5.11 gezeigt. Die O-Atome befinden sich in Muldenplätzen mit Bindung an ein Atom der obersten Mo-Lage und zwei der tieferen Lage. Die exakte Atomposition wird im folgenden Abschnitt genau bestimmt werden. Bei der zweiten Variante gelten die gleichen Adsorptionsplätze, jedoch befinden sich die O-Atome auf alternierenden Seiten jeder zweiten Molybdänkette. Durch eine Messung der Streuverteilungs-Triangulation wird dieses Modell ausgeschlossen werden.

Auch an der $pg(2 \times 1)$ -Struktur mit doppelt so hoher Sauerstoffbedeckung tritt bei Streuung in $[10]$ -Richtung eine zusätzliche Intensitätsmodulation der Beugungsreflexe auf. In Abbildung 5.13a und b werden eine Streuverteilung für einen Einfallswinkel $\Phi_{\text{in}} = 1,05^\circ$ sowie die vollständige Beugungskarte gezeigt. Gerade Ordnungen weisen hohe und ungerade Ordnungen geringe Intensität auf. Aus der Intensitätsmodulation mit ungefähr der Periodizität 2 Ordnungen folgt ein Abstand zwischen zwei Sauerstoffketten von $d' \approx d/2 = 2,23$. Auch diese Beugungserscheinungen können vollständig durch eine Doppelspaltanordnung beschrieben werden. Die mit den Formeln (5.2) und (5.3) simulierte Beugungskarte in Abbildung 5.13d stimmt sehr gut mit der Messung überein. Die Korrugation der beiden Oberflächenkanäle ist aber im Gegensatz zur Streuung an $c(2 \times 4)$ (siehe Abbildung 5.11) sehr ähnlich. Da auch die Breite der Kanäle fast gleich ist, sind die beiden Regenbogenwinkel nahezu identisch und können nicht getrennt beobachtet werden. Durch die Bedeckung $\Theta = 1$ und dem Abstand $d' \approx d/2 = 2,23$ ist auch hier bereits ein konkreter Strukturvorschlag möglich. Die Sauerstoffatome befinden sich wieder auf Muldenplätzen, diesmal jedoch mit Bindung an zwei Mo-Atome der obersten Lage und an eines der tieferen Lage (Abbildung 5.13c).

Bei der Streuung an der $p(1 \times 2)$ -Überstruktur in $[10]$ -Richtung (Abbildung 5.8) kommt es vermutlich durch zwei verschiedene Oberflächenkanäle zu zwei unterschiedlichen Regenbogenwinkeln. Die Interferenz der Materiewellen scheint für alle vier möglichen Wege mit gleichem Ablenkwinkel gegeben zu sein (wie

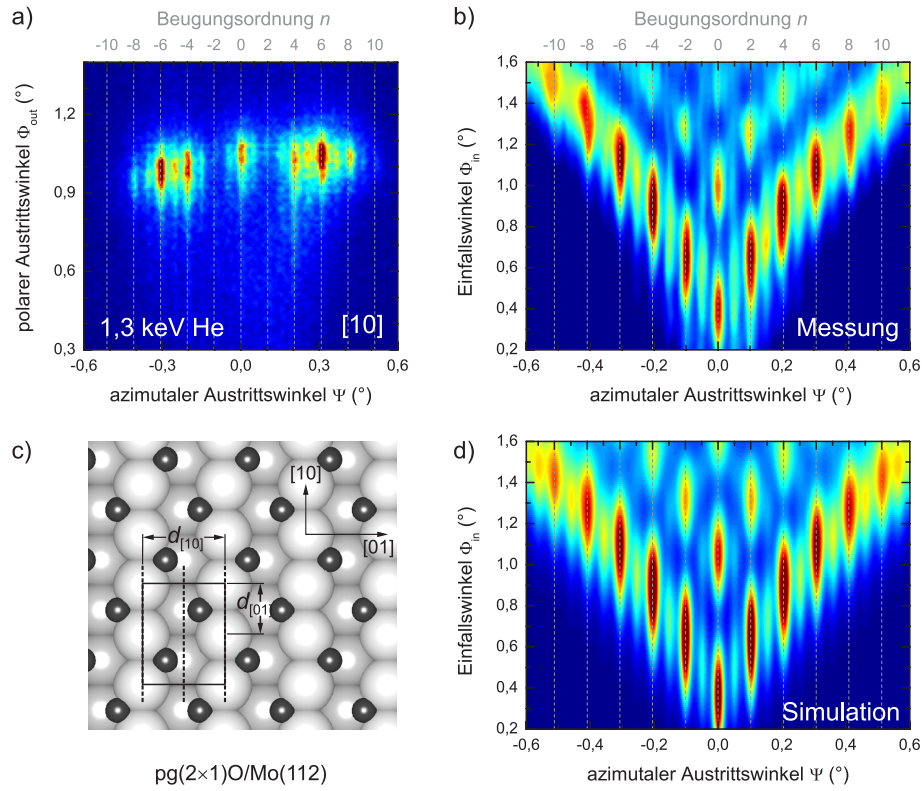


Abbildung 5.13: $pg(2 \times 1)$ -Sauerstoffüberstruktur a) FAD-Streuverteilung 1,3 keV He-Atome in $[10]$ -Richtung, b) experimentelle und d) simulierte Beugungskarte sowie c) Strukturmodell mit der (2×1) -Einheitszelle und Gleitspiegelebenen in $[10]$ -Richtung. Die Symmetriebreite bei Streuung in $[01]$ -Richtung ist dadurch nur halb so groß im Vergleich zu $p(2 \times 1)$.

in Abbildung 3.14 für $TiO_2/Mo(112)$), da eine komplexe Intensitätsmodulation vorliegt. Die Asymmetrie wird durch eine minimale Verdrehung der Probe relativ zur Kanalrichtung hervorgerufen. Die Beugung bei der Interferenz für vier Trajektorien scheint darauf besonders empfindlich zu sein. Im Vergleich dazu sind die Auswirkungen der azimuthalen Verdrehung auf die Intensitäten bei einer üblichen Beugungskarte mit nur einem Kanal mit annähernd sinusförmigem Potential eher gering (siehe z.B. $pg(2 \times 1)$ in $[21]$ -Richtung).

5.5 Bestimmung der Atompositionen

Allein aus der Einheitszelle der Überstruktur und der Intensitätsmodulation der Beugungsordnungen konnten bereits die ungefähren Adsorptionsplätze der O-Atome für die Strukturen geringer Bedeckung bestimmt werden. Zur Überprüfung dieser einfachen Modelle und zur Bestimmung der genauen Atompositionen wurden für sämtliche Adsorbatstrukturen Messungen der Ionenstrahltriangulation für

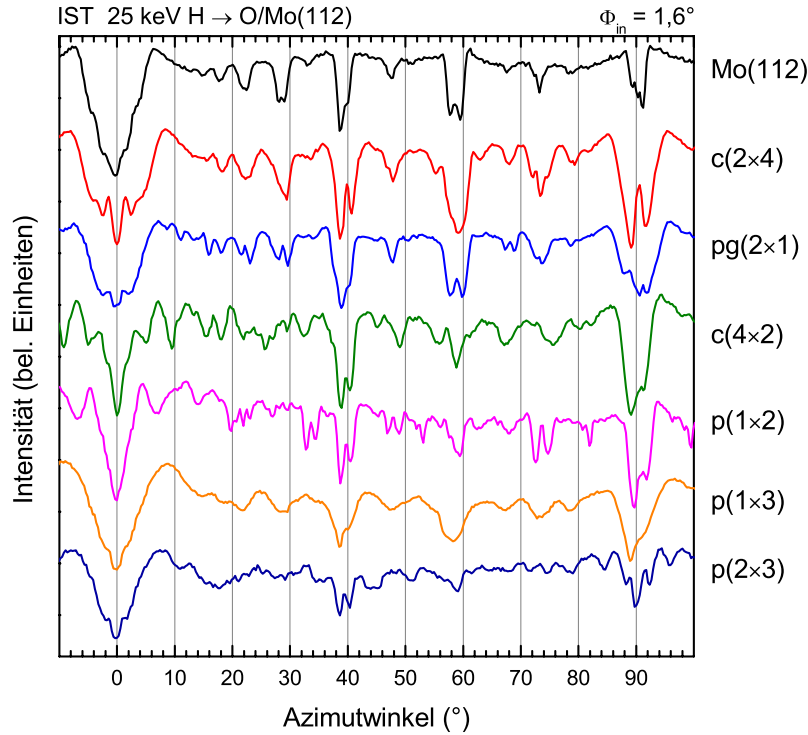


Abbildung 5.14: IST-Kurven bei Streuung von 25 keV H-Atomen an Mo(112) sowie verschiedenen Sauerstoffadsorbatstrukturen mit nach unten zunehmender Bedeckung.

jeweils mindestens drei Einfallswinkel sowie Streuverteilungstriangulationsmessungen für die $c(2 \times 4)$, die $c(4 \times 2)$ und die $p(1 \times 2)$ durchgeführt. In Abbildung 5.14 sind die IST-Kurven für $\Phi_{\text{in}} = 1,6^\circ$ gezeigt. Bei der $c(2 \times 4)$ ist die Position und Rangfolge der Einbrüche noch gleich dem Mo(112)-Substrat. Mit zunehmender Bedeckung ergeben sich deutliche Abweichungen der Intensitäten und Positionen der immer noch schmalen Dips. Dies ist Voraussetzung für die Bestimmung der atomaren Struktur der Oberfläche durch Vergleich mit Simulationen. Bei der $p(1 \times 3)$ und $p(2 \times 3)$ ist die Höhe der Einbrüche insgesamt durch eine höhere Rauigkeit der Oberfläche reduziert. Die Dips der $p(1 \times 3)$ sind dabei auch sehr breit, sodass in Übereinstimmung mit der LEED-Messung von einem geringen Maß kristalliner Ordnung ausgegangen werden muss. Für die $p(2 \times 3)$ wurden für die von Kaya *et al.* [138] vorgeschlagenen Modelle Simulationen durchgeführt, die jedoch zu keiner Übereinstimmung mit dem Experiment führten. Aufgrund der Komplexität der Modelle wurde keine Variation der Atompositionen durchgeführt.

5.5.1 $c(2 \times 4)$ -Struktur

In den LEED-Aufnahmen für Sauerstoffdosierungen im Bereich der $c(2 \times 4)$ -Struktur sind sehr häufig nur die $p(1 \times 2)$ -Reflexe scharf definiert. Werden tatsäch-

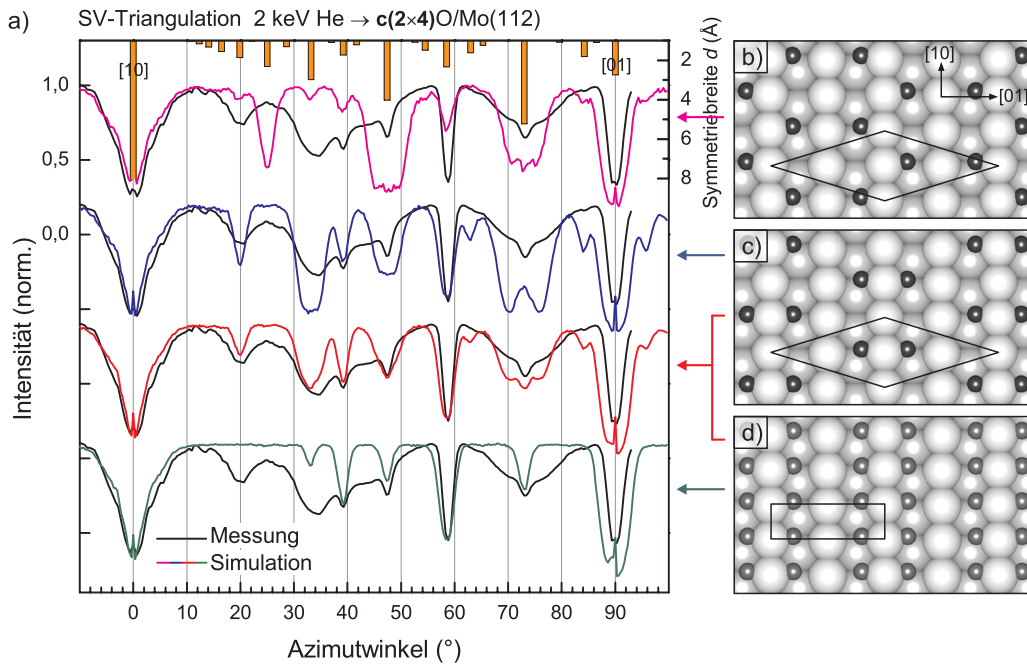


Abbildung 5.15: a) Messung (schwarz) und Simulationen (farbig) der Streuverteilungs-Triangulation an $c(2 \times 4)\text{O}/\text{Mo}(112)$ für die rechts gezeigten Modelle mit gleichen Adsorptionsplätzen der Sauerstoffatome. Modell d) soll eine zufällige Verteilung der O-Atome (Wechselwirkungspotential halbiert) widerspiegeln. Die Balken in a) geben die Symmetriebreite der $c(2 \times 4)$ -Einheitszelle an.

lich $c(2 \times 4)$ -Überstrukturspots beobachtet, dann unterscheidet sich deren Intensität und Form deutlich von denen der $p(1 \times 2)$ -Spots (Abbildung 5.9a). Es liegt nahe eine unterschiedliche Ursache der Beugungsreflexe anzunehmen. Aufgrund der Anlagerung von Sauerstoffatomen ist jede zweite Molybdän-Kette in $[10]$ -Richtung minimal verschoben. Dies führt zu einer $p(1 \times 2)$ -Einheitszelle. Durch längerreichweitige Wechselwirkung können auch die Sauerstoffatome beim Abkühlen der Probe nach der Adsorption geordnete Positionen einnehmen. Relativ zur leicht rekonstruierten Mo-Oberfläche geschieht dies in einer $c(2 \times 2)$ -Anordnung. Entlang der $[10]$ -Ketten lagern sich die O-Atome regelmäßig in einem Abstand von zwei Substratabständen an. Die Wechselwirkung zu adsorbierten Atomen an der übernächsten Mo-Reihe ist deutlich geringer. Die dadurch in $[10]$ -Richtung verlaufenden Antiphasendomänengrenzen führen zu einer Verbreiterung der $c(2 \times 2)$ -Überstrukturreflexe in $[01]$ -Richtung. Im letzten Abschnitt konnte durch Beugung entsprechend einer Doppelspaltanordnung der Abstand von Atomketten innerhalb der Einheitszelle bestimmt werden. Dadurch sind die Adsorptionsplätze an den Molybdänketten definiert. Die O-Atome sind auf Muldenplätzen an ein Atom der obersten und an zwei Atome der zweiten Lage gebunden.

Aus diesen Informationen ergeben sich zwei verschiedene Strukturmodelle, die

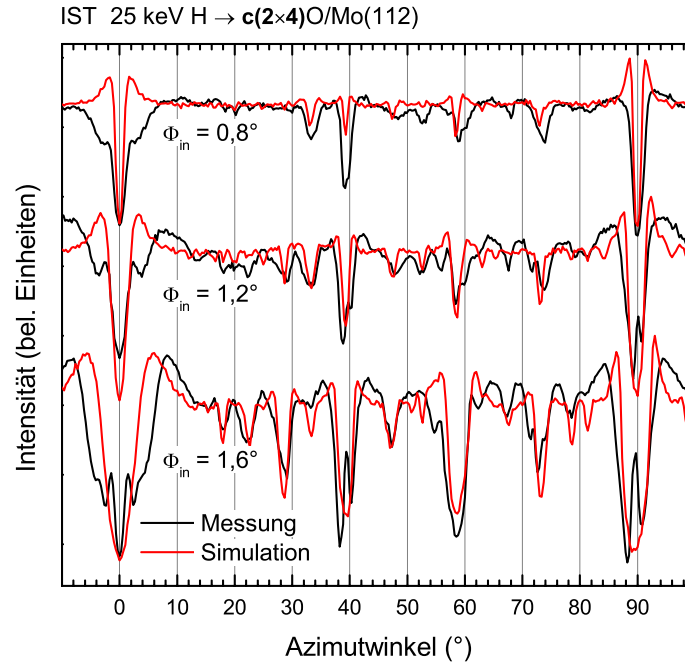


Abbildung 5.16: Vergleich der IST-Kurven an $c(2 \times 4)\text{O}/\text{Mo}(112)$ der Messung und der Simulation für eine Überlagerung der Modelle 5.21c und d bei verschiedenen Einfallswinkeln.

in Abbildung 5.15b und c illustriert sind. Eine Überprüfung der Modelle ist mit Hilfe von Streuverteilungen-Triangulationsmessungen und entsprechenden Simulationen möglich. Abbildung 5.15a zeigt die gemessene Kurve für Streuung von 2 keV He-Atomen an der $c(2 \times 4)$ -Struktur (schwarz) im Vergleich mit der Simulation (farbig). Für eine alternierende Anordnung der Sauerstoffatome entlang der Mo-Ketten (Modell b) treten im Widerspruch zum Experiment bei Winkeln von 25° und 47° breite Oberflächenkanäle und dementsprechend Einbrüche des specular reflektierten Teils der Streuverteilung auf. Bei diesen Richtungen weist die $c(2 \times 4)$ -Einheitszelle eine relativ große Symmetriebreite auf (Balken in Abbildung 5.15a). Beide Kanäle müssen also durch geeignete Positionen der Sauerstoffatome innerhalb der Einheitszelle geschlossen werden. Für das Modell c) mit paarweise angeordneten O-Atomen werden alle in der Messung beobachteten Richtungen beschrieben. Bei der Tiefe der Einbrüche gibt es jedoch Abweichungen, die nicht durch Variation der Atompositionen korrigiert werden konnten. Um dem gewissen Maß an Unordnung bei der Anlagerung der Atome entlang der Ketten Rechnung zu tragen, wurde das Modell d) aufgestellt. Es wird eine $p(1 \times 2)$ -Einheitszelle angenommen und sämtliche, den bisherigen Annahmen entsprechende Adsorptionsplätze werden besetzt. Das Wechselwirkungspotential zwischen Helium und Sauerstoff wurde auf die Hälfte reduziert, um das gemittelte Potential nicht zu erhöhen. Dieses Modell soll eine zufällige Verteilung der O-Atome bei trotzdem scharf definierten $p(1 \times 2)$ -Überstruktureflexen im LEED-Bild widerspiegeln. Bei

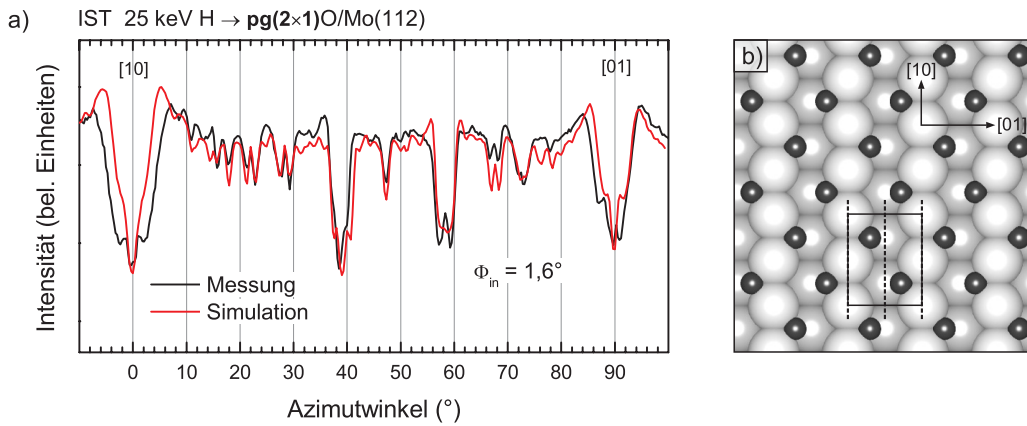


Abbildung 5.17: Messung und Simulation der Ionenstrahltriangulation an $\text{pg}(2 \times 1)\text{O}/\text{Mo}(112)$ für das rechts gezeigte Strukturmodell.

der Simulation der Triangulationskurve treten keine neuen Richtungen von Oberflächenkanälen auf. Eine einfache Mittelung der Kurven der Modelle c) und d), also die Koexistenz von geordneten $c(2 \times 4)$ - und ungeordneten $p(1 \times 2)$ -Domänen der Sauerstoffadsorbate, führt zu einer sehr guten Übereinstimmung von Experiment und Simulation (rote Kurve).

In Abbildung 5.16 werden die gemessenen IST-Kurven (schwarz) bei Streuung von 25 keV Wasserstoff-Atomen mit den simulierten Kurven (rot) für drei verschiedene Einfallswinkel verglichen. Für große Φ_{in} ergeben sich Einbrüche wie bei einer einfachen rechteckigen Atomanordnung entsprechend der $\text{Mo}(112)$ -Oberflächeneinheit. Erst bei Verringerung des Einfallswinkels ist man sensitiv auf die geringe Zahl adsorbierter Atome und es taucht ein markanter Dip bei einem azimutalen Winkel von 33° auf. Die Simulation ist in der Lage, diesen Übergang zu reproduzieren und die meisten Kanalrichtungen richtig zu beschreiben. Dabei wurde wieder die Überlagerung der Modelle c) und d) verwendet, wobei hier der Unterschied in den beiden einzelnen Triangulationskurven eher gering ist.

Für die Erstellung der gezeigten Modelle und Simulationskurven wurden die exakten Atompositionen mehrfach modifiziert, bis eine gute Übereinstimmung von Messung und Simulation erreicht wurde. Für den Adsorptionsplatz der O-Atome ergeben sich die folgenden Positionsangaben, wobei sie für die geordnete (c) und die ungeordnete Struktur (d) immer gleich angenommen wurden. Das Sauerstoffatom ist $(1,85 \pm 0,1) \text{ \AA}$ in $[01]$ -Richtung von der Mo-Kette entfernt und um $(0,35 \pm 0,1) \text{ \AA}$ in $[10]$ -Richtung von der Position direkt neben den Mo-Atomen verschoben. Unter der Annahme, dass die Sauerstoffatome in gleichem Abstand an jeweils zwei Mo-Atome der zweiten Lage gebunden sind, folgt eine Verschiebung der Molybdänketten, an denen Sauerstoff adsorbiert ist, um $(0,1 \pm 0,1)$ in $[10]$ -Richtung⁷.

⁷ Bei der unrekonstruierten $\text{Mo}(112)$ -Oberfläche sind die Molybdänatome $0,455 \text{ \AA}$ von einem zentrierten Muldenplatz der tieferen Lage entfernt.

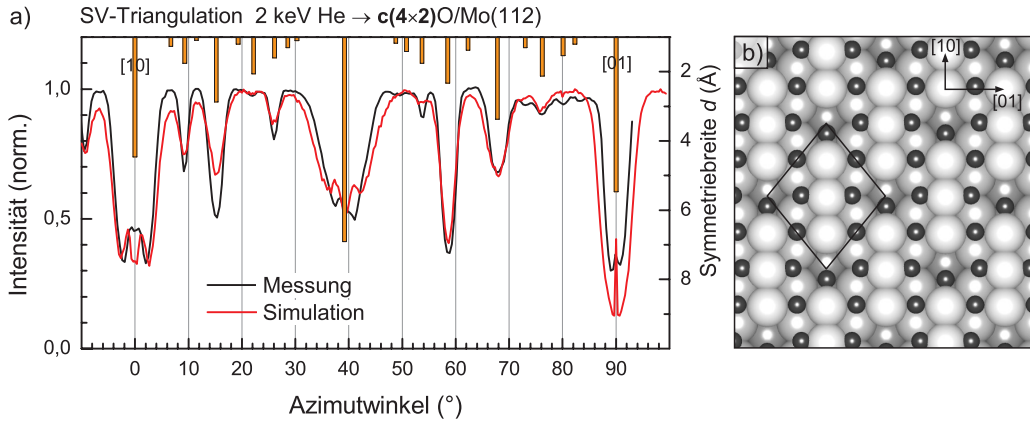


Abbildung 5.18: Streuverteilungs-Triangulationskurven an $c(4 \times 2)\text{O}/\text{Mo}(112)$ der Messung und der Simulation für das rechts abgebildete Modell. Die Balken in a) geben die Symmetriebreite der $c(4 \times 2)$ -Einheitszelle an. Für nur ein Atom pro Einheitszelle entspricht sie der geometrischen Kanalbreite und es würden sich dementsprechend ausgeprägte Signale der Triangulation ergeben.

5.5.2 $\text{pg}(2 \times 1)$ -Struktur

Durch den Nachweise der Gleitspiegelsymmetrie sowohl durch LEED als auch durch FAD ist die Bedeckung der $\text{pg}(2 \times 1)$ -Struktur auf $\Theta_{\text{O}} = 1$ festgelegt. Aus der Beugung wie am Doppelspalt konnte im Vergleich zur $c(2 \times 4)$ ein geringerer Abstand der O-Ketten ermittelt werden. Daraus haben sich auch andere Adsorptionsplätze ergeben. In Abbildung 5.17 wird für den Einfallswinkel $\Phi_{\text{in}} = 1,6^\circ$ die gemessene Ionenstrahltriangulationskurve mit der Simulation für das gezeigte Modell verglichen. Sämtliche Signaturen werden sehr gut reproduziert. Bei dem Modell haben die Sauerstoffatome einen Abstand von $(1,3 \pm 0,2) \text{ \AA}$ zu den Mo-Ketten, mittig zwischen zwei Molybdän-Atomen. Diese obersten Mo-Atome wurden um $0,45 \text{ \AA}$ in $[10]$ -Richtung verschoben, sodass sie zentriert in den vierfach koordinierten Muldenplätzen der zweiten Lage liegen.

5.5.3 $c(4 \times 2)$ -Struktur

In Abbildung 5.18a und 5.19 werden die Triangulationskurven durch Aufnahme der Streuverteilung (Streuung von 2 keV He-Atomen) bzw. durch Messung der Elektronenemission (25 keV H-Atome) gezeigt. In beiden Fällen sind die Signale bei azimutalen Winkeln von 9° , 39° und 68° sehr ausgeprägt, bei IST sowohl für kleine als auch für große Einfallswinkel Φ_{in} . Sie entsprechen der $[101]$, $[21]$ bzw. $[23]$ -Richtung und wären für die Substratoberfläche eher kleine bis mittelgroße Kanäle. Für die $c(4 \times 2)$ -Einheitszelle ergeben sich jedoch relativ große Symmetriebreiten (Balken in Abbildung 5.18a). Da auch für große Einfallswinkel diese Kanäle vorhanden sind, ist davon auszugehen, dass auch das Substrat

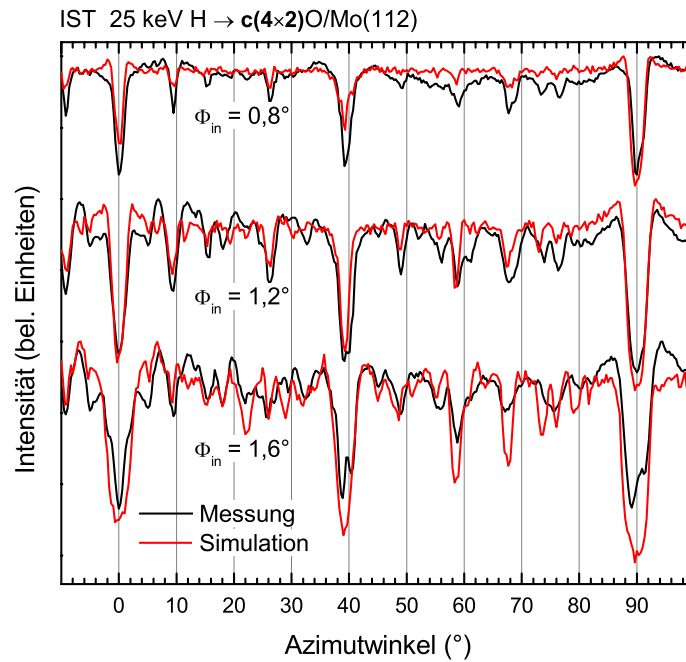


Abbildung 5.19: IST-Messungen und Simulationen an $c(4 \times 2)\text{O}/\text{Mo}(112)$ für verschiedene Einfallswinkel Φ_{in} .

eine Atomanordnung einer $c(4 \times 2)$ -Einheitszelle aufweist, also rekonstruiert ist. Unterstützt wird diese Annahme durch die notwendige Schaffung neuer Adsorptionsplätze für die erhöhte Bedeckung von $\Theta_{\text{O}} \approx 1,3$ ⁸.

In Abbildung 5.18b ist ein Modell dargestellt, bei dem ein Mo-Atom pro Einheitszelle entfernt wurde. Erst durch diese Form der rekonstruierten Oberfläche zeigt die Simulation ausgeprägte Einbrüche für die genannten Richtungen. Die genaue Tiefe der Dips bei der Streuverteilungs- und Ionenstrahltriangulation wird durch die Position der adsorbierten Sauerstoffatome bestimmt. Zwei verschiedene Varianten sind möglich. Für die Adsorption von vier O-Atomen auf Muldenplätzen auf beiden Seiten der drei obersten Molybdänatome pro Einheitszelle treten in der IST-Kurve im Widerspruch zum Experiment sehr deutliche Signale bei 15° und 54° auf (ohne Abbildung). Die zweite Variante ist in Abbildung 5.18b dargestellt. Sauerstoffatome befinden sich auf Muldenplätzen auf beiden Seiten des mittleren Mo-Atoms und auf Brückenplätzen zwischen zwei Molybdänatomen. Ein weiteres O-Atom ist in einer tieferen Lage positioniert. Die Streumethoden sind darauf aber weniger sensitiv. Für beide Methoden ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung von Simulation und Messung, wenn für den Muldenplatz die gleiche Position wie beim $c(2 \times 4)$ -Modell angenommen wird (Abstand zur Mo-Kette $(1,85 \pm 0,1) \text{ \AA}$). Die drei oberen Molybdänatome befinden sich ähnlich zum $pg(2 \times 1)$ -Modell nahezu zentriert über vier Atomen der zweiten Lage.

⁸ Dies ergibt sich aus einer Abschätzung der Intensitätsoszillation bei der Adsorption in Abbildung 5.6a durch Vergleich mit $\Theta_{\text{O}} = 1$ bei $pg(2 \times 1)$.

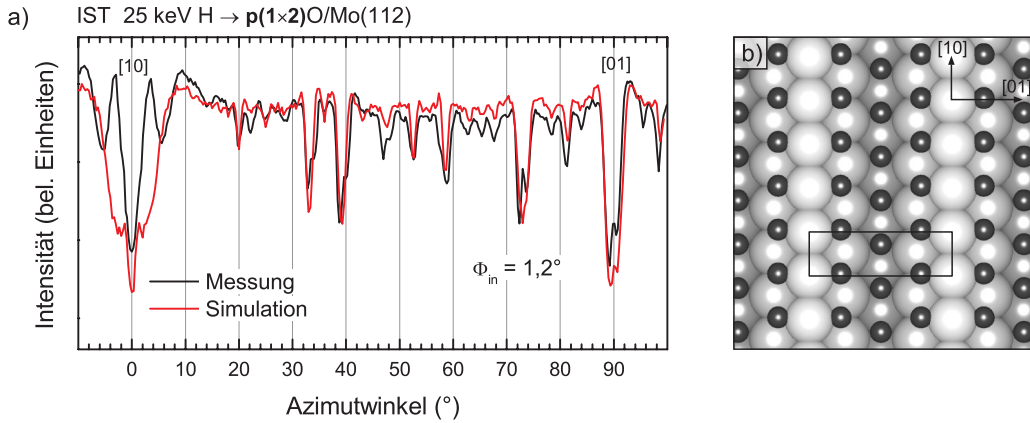


Abbildung 5.20: a) Ionenstrahltriangulation an $p(1 \times 2)\text{O}/\text{Mo}(112)$. Das für die Simulation verwendete Modell (b) ist sehr ähnlich zum Modell B von Sierka *et al.* [137].

5.5.4 $p(1 \times 2)$ -Struktur

Bei der $p(1 \times 2)$ -Überstruktur wird in den neueren Veröffentlichungen von einer „missing-row“-Rekonstruktion der Molybdän-Oberfläche ausgegangen [137, 144]. Dies erscheint auch aufgrund der nochmals erhöhten Bedeckung plausibel. In Abbildung 5.20a ist die IST-Kurve für die $p(1 \times 2)$ -Struktur gezeigt. Bei Streuung entlang des $[10]$ -Kanals wird eine dreifache Peakstruktur beobachtet, was ebenfalls für eine „missing-row“ spricht. Es kommt zu einem Fokussierungseffekt zwischen Atomketten tieferer Lagen. Die Simulation ist nicht in der Lage dies wiederzugeben, da dafür offensichtlich die Annahmen der Elektronendichteverteilung und Elektronenemission nicht ausreichen. Bei einem azimutalen Winkel von 33° gibt es eine deutliche Reduktion der Ereignisse mit niedrigen Elektronenzahlen. Dies wurde schon bei der $c(2 \times 4)$ -Struktur zumindest für kleine Einfallswinkel beobachtet. Damit kann auf einen ähnlichen Adsorptionsplatz, also Bindung an ein Atom der obersten und zwei Atome der zweiten Lage, geschlossen werden. Die genaue Positionsbestimmung durch eine Vielzahl von Simulationen lieferte die folgenden Werte für das in Abbildung 5.20b gezeigte Modell. Die Sauerstoffatome sind $(2,03 \pm 0,08) \text{ \AA}$ in $[01]$ -Richtung von der Mo-Kette entfernt und um $(0,1 \pm 0,1) \text{ \AA}$ in $[10]$ -Richtung von der Position direkt neben den Mo-Atomen verschoben. Im Vergleich zur $c(2 \times 4)$ befinden sie sich also mehr seitlich der Mo-Atome. Bei einer Höhe der Sauerstoffatome von $(0,4 \pm 0,15) \text{ \AA}$ über den Molybdänatomen ergibt sich ein Bindungsabstand O–Mo $(2,05 \pm 0,1) \text{ \AA}$. Für die anderen Überstrukturen beträgt er $(1,95 \pm 0,1) \text{ \AA}$. Die ermittelten Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den durch DFT-Berechnungen [137] gefundenen Werte für das Modell B (Abbildung 5.2b): projizierter Abstand O–Mo in $[10]$ -Richtung $0,09 \text{ \AA}$, in $[01]$ -Richtung $1,97 \text{ \AA}$ und in z -Richtung $0,38 \text{ \AA}$. Daraus folgt ein Bindungsabstand von $2,00 \text{ \AA}$. Die Position der tiefer liegenden Sauerstoffatome hat kaum Einfluss auf die Triangulationskurven.

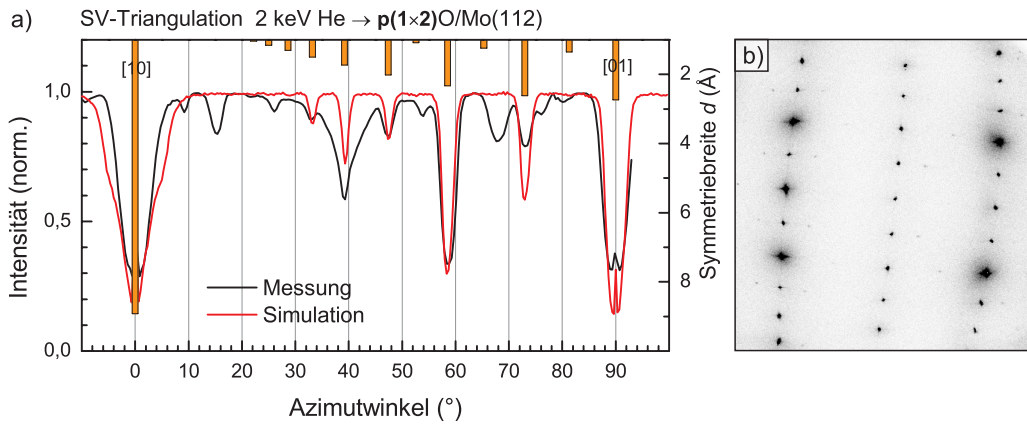


Abbildung 5.21: a) Streuverteilungs-Triangulation an $p(1 \times 2)\text{O}/\text{Mo}(112)$. Die Balken geben die Symmetriebreite der $p(1 \times 2)$ -Einheitszelle an. Die Abweichungen der Simulation vom Experiment (z.B. bei 15° und 68°) können durch geringe Anteile der $c(4 \times 2)$ -Struktur an der Oberfläche erklärt werden (vgl. Abbildung 5.18a). Im zugehörigen LEED-Bild (b) ist dies, wenn auch sehr schwach, ebenfalls ersichtlich.

In Abbildung 5.21a können Messung und Simulation der Streuverteilungs-Triangulation miteinander verglichen werden. Bei einigen Richtungen kommt es im Experiment zu Dips – also Reduktion der spekulär reflektierten Streuintensität – die nicht durch Simulationen reproduziert werden können. Der Vergleich mit den Symmetriebreiten der $p(1 \times 2)$ -Einheitszelle zeigt, dass hier auch keine Oberflächenkanäle zu erwarten sind. Die Ursache für die Diskrepanzen ist ein Anteil der $c(4 \times 2)$ -Adsorbatstruktur an der Oberfläche bei dieser Messung. Die Signale bei den Richtungen 9° , 15° und 68° sind für diese Struktur deutlich ausgeprägt (Abbildung 5.18a). Im zugehörigen LEED-Bild (5.21b) sind die $c(4 \times 2)$ -Überstrukturspots auch tatsächlich sichtbar, jedoch deutlich schwächer als man es anhand der Triangulationskurve erwarten würde. Für die nicht beeinflussten Richtungen ist die Übereinstimmung von Experiment und Simulation für die mittels IST bestimmten Atompositionen gegeben.

5.6 Zusammenfassung

Die Adsorption von Sauerstoff auf der $\text{Mo}(112)$ -Oberfläche führt bei Temperaturen über 800 K zur Ausbildung vieler verschiedener, meist sehr gut geordneter Überstrukturen. Die Struktur ist dabei nur von der Bedeckung Θ_{O} , also der Zahl der O-Atome pro Substrateinheitszelle, abhängig. Die Bedeckung kann sowohl durch die unterschiedliche Dosis an O_2 als auch durch Desorption schwächer gebundener Sauerstoffatome beim Ausheilen der Probe variiert werden. Ist die Bedeckung größer als 1, ist auch eine Rekonstruktion der Oberfläche durch „missing-row“ oder durch Molybdänoxidschichten reversibel möglich.

Durch die Beugung schneller Atome konnten die mittels LEED bestimmten Einheitszellengrößen und teilweise vorhandenen Symmetrieelemente bestätigt werden. Dabei ist insbesondere die Aufdeckung einer Gleitspiegelsymmetrie bei der $p(2 \times 1)$ -Struktur bedeutend. Für sie wurde bisher $\Theta_O = 0,5$ angenommen und dies als Referenz für die Festlegung der Bedeckung der weiteren Adsorbatstrukturen verwendet. Durch die Gleitspiegelsymmetrie muss die Bedeckung der $pg(2 \times 1)$ -Struktur $\Theta_O = 1$ betragen.

Bei den Beugungsmessungen wurde ein neuartiger Effekt beobachtet, der sich durch Interferenz wie an einem Young'schen Doppelspalt erklären lässt [35]. Die Ursache ist ein isoliertes Paar von Sauerstoffketten parallel zur Streurichtung. Aus der Intensitätsmodulation konnte bereits ohne Simulation und Kenntnis vom Wechselwirkungspotential auf den Abstand dieser Ketten geschlossen werden. Dies ermöglichte die Unterscheidung zweier verschiedener Adsorptionsplätze und das Aufstellen von Strukturmodellen für die $c(2 \times 4)$ und die $pg(2 \times 1)$ -Struktur.

Erstmalig wurde auch die Ausbildung von Adsorbatstrukturen durch streifende Streuung *in-situ* untersucht. Die Spekularintensität gestreuter He-Atome zeigt Maxima bei gut geordneten Oberflächenstrukturen. Damit lassen sich die optimalen Sauerstoffdosierungen für die individuellen Überstrukturen bestimmen. Wird mit Projektilenergien unter 2 keV entlang niedrigindizierter Oberflächenrichtungen gestreut, ist auch die Aufnahme von Beugungsbildern möglich. Aus dem beobachteten Beugungslinienabstand kann auf die Einheitszellengröße der sich je nach Bedeckung ausbildenden Überstrukturen geschlossen werden.

Für die vier Überstrukturen mit Bedeckungen zwischen $\Theta_O = 0,5$ und 1,5 wurden Strukturmodelle erstellt. Es wurde gezeigt, dass sich die Sauerstoffatome hauptsächlich auf zwei verschiedenen Muldenplätzen anlagern. Dabei kommt es mit zunehmender Bedeckung zu einem Übergang von einem Muldenplatz mit Bindung an ein oberstes Mo-Atom bei der $c(2 \times 4)$ ($\Theta_O = 0,5$) zu einem Muldenplatz mit Bindung an zwei oberste Mo-Atome bei der $pg(2 \times 1)$ ($\Theta_O = 1$) und wieder zum ersten Fall bei der $c(4 \times 2)$ -Struktur ($\Theta_O = 1,25$). Aus der Spekularintensität gestreuter Atome für Bedeckungen zwischen den genannten Werten kann auf eine erhöhte Rauigkeit der Oberfläche beim Wechsel der bevorzugten Adsorptionsplätze geschlossen werden. Auch die aufgenommenen Streuverteilungen in Kanalrichtung sind dann sehr breit.

Durch LEED-Messungen konnte gezeigt werden, dass gleichzeitig Domänen der $c(4 \times 2)$ - und der $p(1 \times 2)$ -Struktur an der Oberfläche existieren können. Dies wurde auch durch Triangulationsmessungen bestätigt. Für den kontinuierlichen Übergang beider Strukturen verbleibt auch die Intensität spekulär gestreuter Atome und damit die Oberflächengüte auf einem hohen Niveau. Mit den aufgestellten Strukturmodellen dieser beiden Überstrukturen kann zum ersten Mal die schrittweise Ausbildung der „missing-row“-Rekonstruktion der Mo(112)-Oberfläche gezeigt werden. Beim Modell der $c(4 \times 2)$ -Struktur fehlt ein Atom pro Einheitszelle. Die hohe Mobilität der Adsorbat- und Substratome bei hohen Temperaturen ermöglicht die weitere Umordnung hin zum Fehlen jeder zweiten Molybdänkette in [10]-Richtung bei zunehmender Sauerstoffbedeckung. In den DFT-Berechnungen

von Sierka *et al.* wurde die thermodynamische Stabilität im Bedeckungsbereich von $\Theta_{\text{O}} = 1-2$ untersucht. Dabei wurden jedoch nur $p(1 \times 2)$ und $p(1 \times 3)$ -Modelle betrachtet. Eine Berechnung der Stabilität des hier aufgestellten $c(4 \times 2)$ -Modells wäre sehr interessant, da damit die Ausbildung der „missing-row“-Rekonstruktion überprüft werden könnte.

Durch Vergleich von Messung und Simulation der Streuverteilungs- und Ionenstrahltriangulation konnten die Positionen der adsorbierten Sauerstoffatome auf etwa $0,1 \text{ \AA}$ genau bestimmt werden. Für die $c(2 \times 4)$ -, die $pg(2 \times 1)$ - und die $c(4 \times 2)$ -Struktur wurden dabei völlig neue Strukturmodelle aufgestellt. Bei der $p(1 \times 2)$ -Überstruktur ergaben sich nahezu die gleichen Atompositionen wie im Modell B von Sierka *et al.* [137].

Kapitel 6

$\text{V}_2\text{O}_3/\text{Au}(111)$

Vanadiumoxide weisen vielfältige physikalische und chemische Eigenschaften auf, die in vielen technologischen Anwendungen genutzt werden. Neben elektronischen und optischen Bauteilen sowie Sensoren ist insbesondere der Einsatz als Katalysator in der chemischen Industrie von großer Bedeutung [25, 163]. Zwei wichtige Beispiele sind hier die Oxidation von Schwefeldioxid bei der Synthese von Schwefelsäure sowie die Oxidation von Methanol bei der Formaldehydherstellung [164–166]. Die vielseitigen Eigenschaften von Vanadiumoxiden sind in der Vielzahl der Oxidationszustände von Vanadium sowie der unterschiedlichen Koordinationsgeometrien des Sauerstoffs begründet [25, 164].

Die Präparation und Untersuchung dünner Vanadium(III)-Oxid (V_2O_3) Schichten auf einer Au(111)-Oberfläche erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn E. Meyer. Die Oberflächenstruktur wurde mittels klassischer Regenbogenstreuung, Streuverteilungen-Triangulation, Beugung schneller Atome sowie Ionenstrahltriangulation untersucht. Hier wird nur die vom Autor durchgeführte Auswertung von IST-Messungen diskutiert.

6.1 Bisherige Untersuchungen

Für das untersuchte V_2O_3 existieren eine Vielzahl an Veröffentlichungen zur Bestimmung der Struktur und der Oberflächenterminierung. Dünne Filme werden durch Oxidation von Vanadiumschichten oder durch reaktives Aufdampfen von Vanadium in einer Sauerstoffatmosphäre hergestellt. Geordnetes, epitaktisches Wachstum wurde für verschiedene Oberflächen von Metalleinkristallen berichtet: Au(111), Cu(100), Pd(111), Rh(111), Re(0001), $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$ und W(110) [25, 164, 167–175]. Bei sämtlichen dünnen Schichten ist die (0001)-Ebene des V_2O_3 parallel zur Oberfläche des Substrats ausgerichtet.

V_2O_3 besitzt eine Korund-Kristallstruktur mit einer Stapelfolge der Vanadium- und Sauerstoffschichten von $\dots\text{O}_3\text{VV}'\text{O}_3\text{VV}'\dots$. Für die (0001)-Oberfläche ergeben sich durch unterschiedliche Schnitte des Volumenmaterials drei verschiedene Terminierungen. Abweichend davon deuten die meisten Untersuchungen jedoch auf rekonstruierte Oberflächenstrukturen hin [25, 170, 175]. Aktuell werden hauptsächlich zwei verschiedene Modelle diskutiert.

Bei der Vanadyl-Terminierung (Abbildung 6.1, Mitte) ist ein Sauerstoffatom pro Einheitszelle per Doppelbindung an das Vanadiumatom einer halben Metalllage

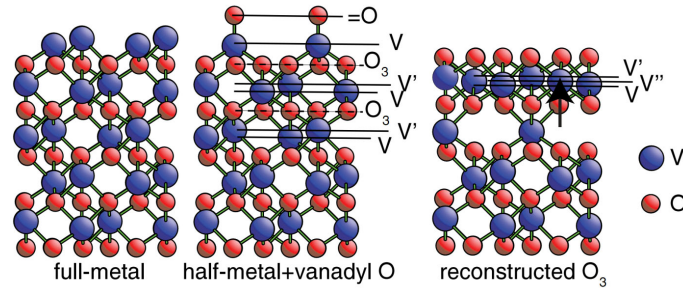


Abbildung 6.1: Seitenansicht der Strukturmodelle für verschiedene Terminierungen einer V₂O₃(0001)-Oberfläche (aus [175]). Das rechte Modell wird hier als Kresse-Modell bezeichnet [170].

gebunden ...V'O₃V=O. Die Anwesenheit von Vanadyl-Gruppen an der Oberfläche wurde aus der Existenz bestimmter Frequenzen in schwingungsspektroskopischen Messungen (HREELS), charakteristischen Verschiebungen von Elektronenenergieniveaus (NEXAFS, XPS) sowie Untersuchungen mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) gefolgert [164, 169, 171, 174].

Bei dem Modell von Kresse et al. [170] (Abbildung 6.1 rechts) wird eine O₃-Terminierung durch Rekonstruktion von oberflächennahen Vanadiumschichten stabilisiert. Dabei ist ein Vanadiumatom pro Einheitszelle aus der zweiten Vanadiumdoppelschicht in die erste Vanadiumdoppelschicht verschoben, sodass sich eine VO₂-Dreifachschicht mit jeweils drei Atomen pro Einheitszelle an der Oberfläche ergibt ...O₃VO₃VV''V'O₃. Aus DFT-Rechnungen [170, 173] ergeben sich in Abhängigkeit des chemischen Potentials von Sauerstoff und Vanadium stabile Phasen mit Vanadyl-Terminierung unterschiedlicher Bedeckung sowie einer O₃V₃O₃-Terminierung. In [170, 175] wird jedoch argumentiert, dass unter normalen Wachstumsbedingungen (erhöhtem Sauerstoffdruck) nur letztere im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Umgebung ist. Das Kresse-Modell wird auch durch Ionenstreuungsexperimente mittlerer und niedriger Energien (MEIS, NI-CISS) bestätigt [175], allerdings werden genau wie bei den DFT-Untersuchungen geringe Anteile an Vanadylgruppen an der Oberfläche nicht ausgeschlossen.

6.2 Präparation

Das erste epitaktische Aufwachsen einer V₂O₃-Schicht auf einem Metallsubstrat erfolgte auf einem Au(111)-Kristall [167]. Diese Oberfläche ist aufgrund seiner geringen Gitterfehlانpassung zum Vanadium(III)-Oxid besonders geeignet¹. Relativ zum Substrat ergibt sich eine ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Überstruktur, die auch in LEED-Messungen beobachtet wird.

¹ Gitterkonstante der Au(111)-Oberfläche: 2.885 Å. Gitterkonstante V₂O₃: $a = 4.95$ Å mittlerer Sauerstoffabstand in der (0001)-Ebene: $a/\sqrt{3} = 2.86$ Å [171].

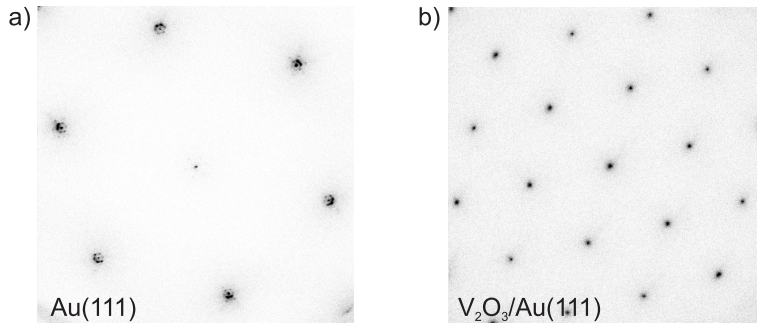


Abbildung 6.2: LEED-Bilder der Au(111)-Oberfläche sowie des präparierten V_2O_3 -Filmes (Elektronenenergie 95 eV).

Für die Präparation der Vanadiumoxidschichten wurden mehrere in der Literatur beschriebene Verfahren getestet und variiert. Bei einem Sauerstoffpartialdruck zwischen $5 \cdot 10^{-8}$ und $1 \cdot 10^{-6}$ mbar und einer Proben temperatur zwischen 300°C und 400°C wurde Vanadium 10 bis 50 Minuten lang aufgedampft. Die Verdampfungsrate wurde abgeschätzt durch AES-Messungen an dünnen Vanadiumfilmen und betrug etwa $0.5\text{--}1 \text{ \AA}/\text{min}$. Anschließend wurde die Schicht bei Temperaturen bis 600°C bei $5 \cdot 10^{-8}$ mbar Sauerstoffpartialdruck oder im UHV für etwa 15 Minuten ausgeheilt. Messungen mit LEED und streifender Atomstreuung zeigten Unterschiede in der Oberflächengüte, jedoch scheint die Struktur an der Oberfläche für verschiedene Präparationsparameter die gleiche zu sein, da IST-Messungen immer dieselben Merkmale aufwiesen. In Abbildung 6.2 sind die bei einer Elektronenenergie von 95 eV aufgenommen LEED-Bilder der sauberen Au(111)-Oberfläche sowie der präparierten V_2O_3 -Schicht gezeigt. Für die Goldoberfläche ergeben sich Spots einer hexagonalen Oberflächeneinheitszelle mit zusätzlichen Satellitenspots, die durch eine „herringbone“-Rekonstruktion erklärt werden können [176]. Für die Vanadiumoberfläche sind $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktursspots sichtbar.

6.3 Strukturbestimmung mittels IST

Abbildung 6.3 zeigt die Ionenstrahltriangulationskurven für die Streuung von 25 keV H-Atomen an der Au(111)-Oberfläche unter einem Einfallswinkel von $\Phi_{\text{in}} = 2.1^\circ$. Zu erkennen sind die Einbrüche des Anteils der Ereignisse mit geringer Elektronenzahl bei Streuung entlang Richtungen einer einfach hexagonalen Atomanordnung. Bei der IST-Kurve für den aufgedampften Vanadiumoxidfilm ergeben sich trotz des im Vergleich zur Messung am Substrat deutlich kleineren Einfallswinkels von 1.6° zusätzliche Oberflächenrichtungen. Die Positionen entsprechen den Richtungen einer um 30° gedrehten hexagonalen Einheitszelle, jedoch gibt es Abweichungen bei den relativen Intensitäten. Eine gedrehte hexagonale Einheitszelle würde eher für eine Vanadyl-Terminierung sprechen, da hier die Vanadylgruppen in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur angeordnet sind. Beim Kresse-

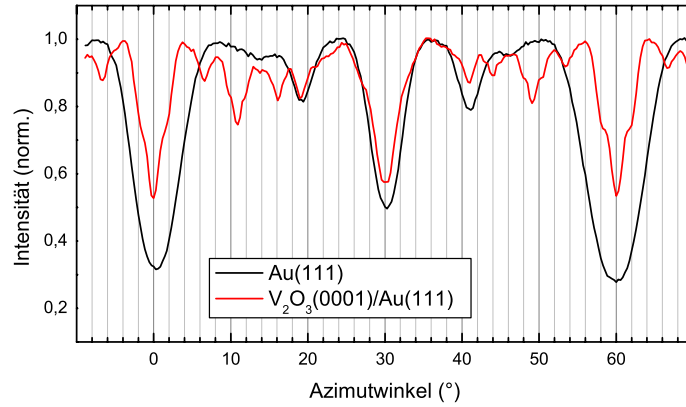


Abbildung 6.3: IST-Kurven gemessen mit 25 keV Wasserstoffatomen an der Au(111)-Oberfläche (Einfallswinkel $\Phi_{in} = 2.1^\circ$) sowie an der präparierten V_2O_3 -Schicht ($\Phi_{in} = 1.6^\circ$).

Modell hingegen besitzt die oberste Sauerstoffatomlage in etwa eine unverdrehte Einheitszelle wie die des Goldsubstrats (siehe Abbildung 6.4).

Zur Überprüfung der Strukturvorschläge wurden Simulationen der Trajektorien einschließlich der Elektronenemission durchgeführt. In Abbildung 6.5 sind die Ergebnisse im Vergleich zur Messung dargestellt. Sowohl für die Vanadyl-Terminierung als auch für die Metallterminierungen einer halben (nicht gezeigt) und ganzen Vanadiumatomlage ergeben sich Richtungen einer gedrehten Einheitszelle jedoch mit deutlich zu starken Einbrüchen. Obwohl bei der Simulation die Abschirmlänge des Wechselwirkungspotentials bereits um 20% erhöht wurde, scheint die Anordnung der Oberflächenatome zu offen zu sein, um das tiefe Eindringen der Projektile in die Oberfläche und die damit verbundene hohe Elektronenemission zu verhindern. Aus diesem Grund können diese Modelle weitestgehend ausgeschlossen werden. Bei der Simulation für das Kresse-Modell werden die

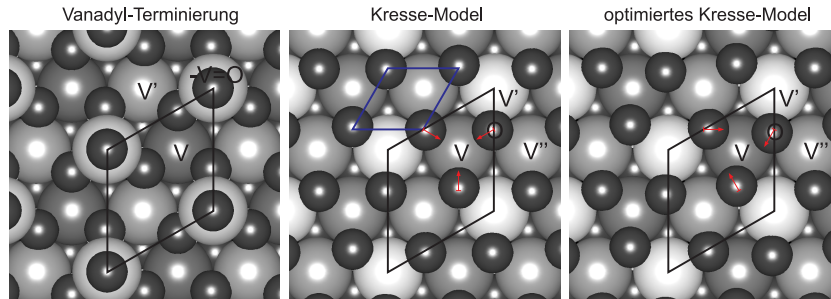


Abbildung 6.4: Strukturmodelle für die V_2O_3 -Oberfläche. Die Sauerstoffatome sind durch kleine schwarze Kugeln und die Vanadiumatome durch große Kugeln mit der Tiefe abnehmender Helligkeit illustriert. Eingezeichnet sind die Einheitszellen des Au(111)-Substrats (blau) sowie der V_2O_3 -Schicht (schwarz).

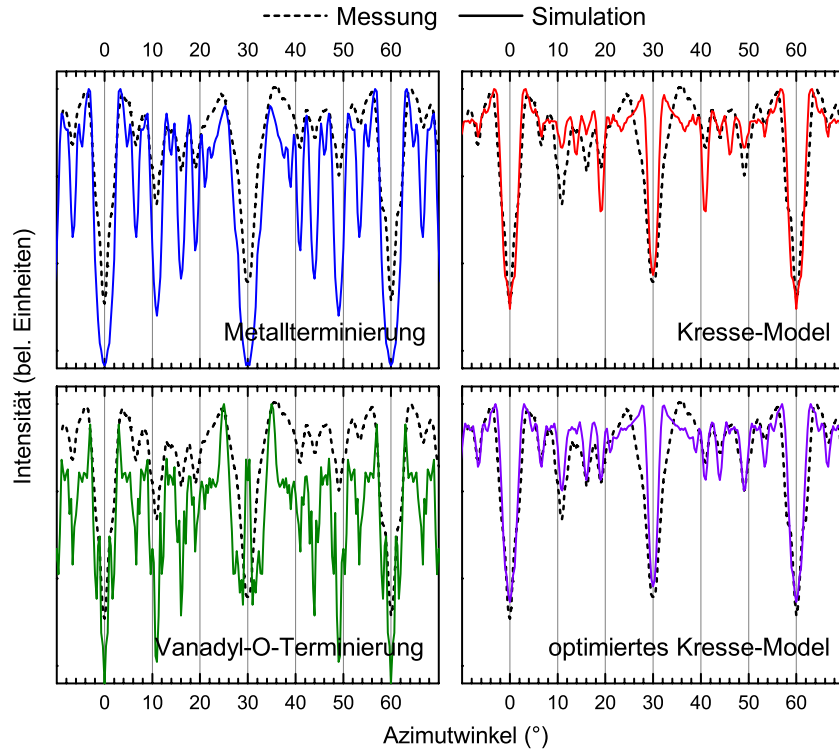


Abbildung 6.5: Vergleich der IST-Kurven aus Messung und Simulation für die in [175] diskutierten Strukturvorschläge sowie des durch Rekonstruktion der obersten Sauerstofflage optimierten Modells.

Oberflächenrichtungen und die Stärke der Signale richtig wiedergegeben, jedoch mit abweichenden relativen Intensitäten.

Beim Kresse-Model enthält die oberste Vanadiumlage drei Atome ($VV''V'$) pro Einheitszelle im Gegensatz zum Volumen- V_2O_3 mit nur zwei Atomen (VV'). Es ist davon auszugehen, dass im Widerspruch zum Kresse-Model auch die oberste Sauerstoffatomlage lateral rekonstruiert ist. Um verschiedene Rekonstruktionen zu testen, wurde die Position der O-Atome durch den Abstand r zur hexagonal dicht gepackten Position und durch den Winkel ϕ der Verschiebung relativ zur Richtung des nächsten, am tiefsten liegenden Vanadiumatoms (V) parametrisiert. Für das Kresse-Modell gilt wie für den Volumenkristall $r \approx 0.09 \text{ \AA}$ und $\phi = 0^\circ$. Die beste Übereinstimmung der IST-Kurven von Experiment und Simulation ergibt sich für $r = 0.19 \text{ \AA}$ und $\phi = 30^\circ$ (Modelle siehe Abbildung 6.4). Eine laterale Verschiebung der Sauerstoffatome auch in Richtung des am zweittiefsten liegenden Vanadiumatoms V'' erscheint plausibel, um ähnliche O-V-Bindungsabstände zu erreichen. Rückschlüsse auf die Höhenposition der einzelnen Vanadiumatome können nur indirekt über die Annahme gleicher Bindungsabstände gezogen werden, weil die Streuung im Wesentlichen durch die obere Sauerstoffatomlage bestimmt wird.

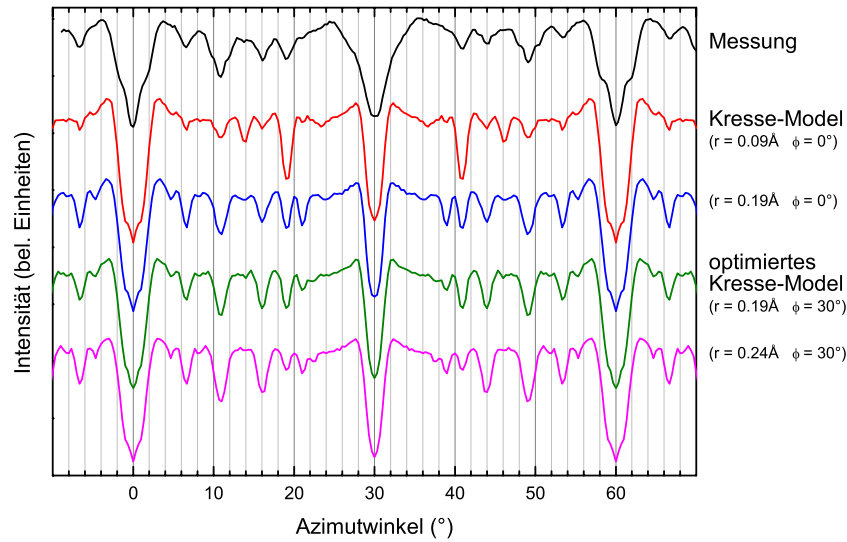


Abbildung 6.6: Vergleich der IST-Kurven aus Messung und Simulation für verschiedene durch die Parameter r und ϕ parametrisierten Sauerstoffatompositionen.

Zur Überprüfung der Genauigkeit der angegebenen Atompositionen wurden IST-Kurven für weitere Werte der Parameter r und ϕ simuliert und mit der Messung verglichen (Abbildung 6.6). Folgende Fehlerbereiche werden abgeschätzt: $r = (0.19 \pm 0.04) \text{ Å}$ und $\phi = (30 \pm 20)^\circ$. Relativ zum Kresse-Modell entsprechen diese Werte einer lateralen Verschiebung der Sauerstoffatome um $(0.13 \pm 0.04) \text{ Å}$ in Richtung der Mitte von tiefstliegendem (V) und mittlerem (V'') Vanadiumatom.

Da eine vielfältige Variation der Präparationsbedingungen keinen Einfluss auf die wesentlichen Merkmale der IST-Kurve gezeigt hat, kann auch die Präparation nicht die Ursache für die abweichenden Resultate früherer Arbeiten mit deutlichen Hinweisen auf Vanadyl-Sauerstoff sein. In [173, 175] wurde darauf hingewiesen, dass der Nachweis bestimmter, für Vanadylgruppen charakteristischer Schwingungsfrequenzen in HREELS-Messungen keine Aussage über deren Bedeckung an der Oberfläche zulassen. Da die Methode der Ionenstrahltriangulation auf die langreichweitige Ordnung der Oberfläche sensitiv ist, können auch hier vereinzelte Vanadylgruppen nicht ausgeschlossen werden. Vereinzelte Domänen mit vollständiger Vanadyl-Terminierung sind ebenfalls möglich, da die ermittelten Richtungen größerer Oberflächenkanäle auch in der gemessenen IST-Kurve nachgewiesen wurden. Eine obere Grenze der Bedeckung kann jedoch mit 15% abgeschätzt werden.

6.4 Zusammenfassung

Die Anordnung der Atome an der Oberfläche einer V₂O₃-Schicht auf einer Au(111)-Oberfläche wurde mittels Ionenstrahltriangulation untersucht [36]. Aus dem Vergleich von Experiment und Simulation konnte ein in der Literatur beschriebenes Modell mit einer vollständigen Lage von Vanadylgruppen an der Oberfläche ausge-

geschlossen werden. Für ein weiteres Modell mit einer Sauerstoffterminierung und darunter rekonstruierten Vanadiumschichten konnte durch leichte Modifikation der Sauerstoffatompositionen eine sehr gute Übereinstimmung der IST-Kurven erzielt werden.

Kapitel 7

$\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{Cu}(001)$

Eisenoxid kommt hauptsächlich in drei verschiedenen Oxidationsstufen vor [177]. Wüstit (FeO) besitzt eine Kochsalz-Gitterstruktur, ist jedoch als Volumenmaterial mit exakter stöchiometrischer Zusammensetzung nur oberhalb von Temperaturen von 580°C stabil. Magnetit (Fe_3O_4) liegt in inverser Spinellstruktur vor und ist ferrimagnetisch. Hematit (Fe_2O_3) besitzt die Kristallstruktur von Korund, kommt aber auch in anderen, metastabilen Phasen vor. Die verschiedenen elektrischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften werden in einer Vielzahl technologischer Anwendungen genutzt [24, 178–180].

Neben den Oberflächen von Einkristallen wurde die Eisenoxidoberfläche auch nach Oxidation von Fe-Kristallen untersucht [181, 182]. Weiterhin wurden dünne Eisenoxidfilme auf oxidischen Substraten wie $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ und $\text{MgO}(001)$ aufgewachsen [24, 183–185]. Das mit Abstand am häufigsten verwendete metallische Substrat ist $\text{Pt}(111)$ [24, 178, 179, 186–189]. Aber auch auf $\text{Ag}(111)$, $\text{Ru}(0001)$, $\text{Cu}(111)$, $\text{Cu}(110)$ und $\text{Cu}(001)$ konnten kristalline Filme hergestellt werden [177, 180, 181, 190]. Bei letzteren liegt eine rechteckige bzw. quadratische Flächeneinheit vor, die per se keine kommensurable Anpassung mit der hexagonalen Einheitszelle von $\text{FeO}(111)$ -, $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ - und $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ -Ebenen zulässt.

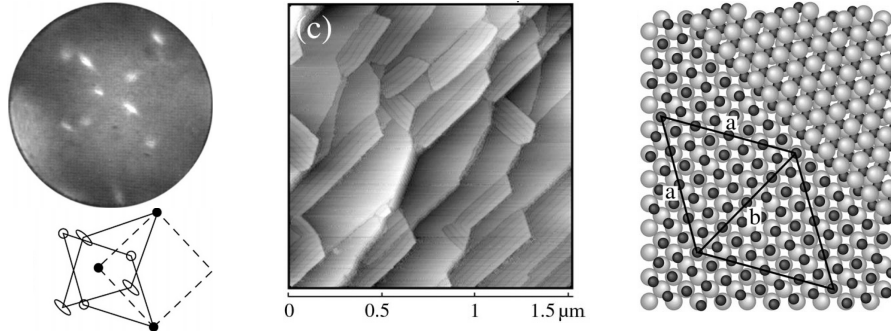
Die hier präsentierten Messungen an $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{Cu}(001)$ sind noch nicht vollständig ausgewertet und auch die Simulation von Triangulationskurven steht derzeit noch aus.

7.1 Bisherige Untersuchungen

Bei schrittweiser Deposition von Fe-Lagen und deren Oxidation auf $\text{Pt}(111)$ entsteht bis zu einer Dicke von 1–2 ML (je nach Temperatur) eine geschlossene Lage $\text{FeO}(111)$. Über 2 ML bilden sich darauf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Inseln mit Größen von mehr als 1000 \AA aus [24, 178, 186, 187]. Ausheilen bei O_2 -Drücken $> 10^{-6} \text{ mbar}$ führt zur Umwandlung in $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$.

Auf $\text{Cu}(001)$ wurden Fe-Schichten unterschiedlicher Dicke oxidiert [181, 191, 192]. Unter 2 ML Fe-Dicke bilden sich entlang der $[10]_{\text{Cu}}$ - und der $[10]_{\text{Cu}}$ -Richtung etwa 200 nm breite Streifen aus, die als Fe_{1-x}O identifiziert wurden. Sie sind durch Domänengrenzen mit Abstand von 360 \AA unterteilt (STM-Aufnahme in Abbildung 7.1a). Die Höhe der Schicht beträgt 5 \AA , was zwei Doppellagen $\text{FeO}(111)$ entspricht. Die Oxidation von mehr als 2 ML Fe führt zu geschlossenen Lagen

a) 1,6 ML Fe oxidiert $\rightarrow \text{FeO}(111)$



b) 2,5 ML Fe oxidiert $\rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(111)$

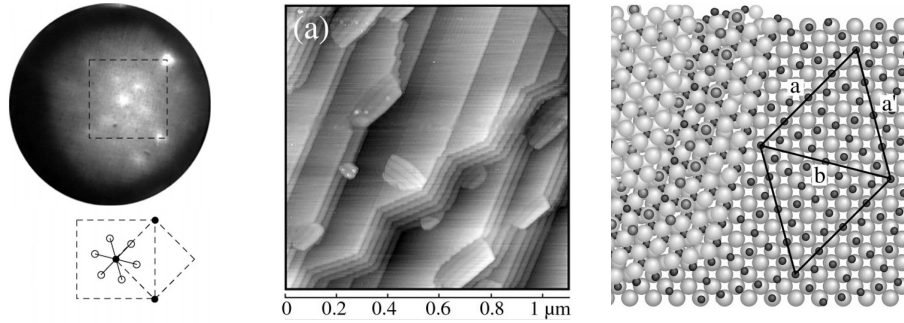


Abbildung 7.1: LEED-Bild und Schema der Beugungsreflexe, STM-Aufnahme und Modell für oxidierte Fe-Schichten a) < 2 ML und b) > 2 ML auf $\text{Cu}(001)$ von Karunamuni et al. [181].

$\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ mit Terrassenstufen mit überwiegend 120° Ecken (Abbildung 7.1b). Auch hier gibt es Antiphasendomängengrenzen in einem Abstand von 170 \AA . Vereinzelt werden noch Bereiche mit FeO beobachtet.

7.2 Präparation

Zunächst wurde, wie durch Karunamuni *et al.* [181] beschrieben, Eisen in verschiedenen Schichtdicken bei Raumtemperatur aufgedampft und anschließend oxidiert. Die Anzahl der Monolagen (ML) wurde durch Aufnahme von Wachstumsoszillationen streifend gestreuter He-Atome während des lagenweisen Wachstums von $\text{Fe}/\text{Cu}(001)$ [112] bestimmt. Die Oxidation erfolgte bei etwa $p = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar O_2 -Partialdruck mit Dosen von etwa 200 L pro ML Fe. Zur Vermeidung einer FeCu -Legierungsbildung, wurde zunächst für wenige Minuten bei 100°C und anschließend bei 500°C oxidiert. Um eine mögliche Reduktion der Oberfläche zu verhindern, wurde die Sauerstoffzugabe erst nach Abkühlen der Probe auf etwa 300°C gestoppt. Abbildung 7.2 zeigt die anschließend gemessenen LEED-Bilder ($E_e = 125 \text{ eV}$). Nach Oxidation von 1 bzw. 2 ML Fe tauchen eine Vielzahl an Beu-

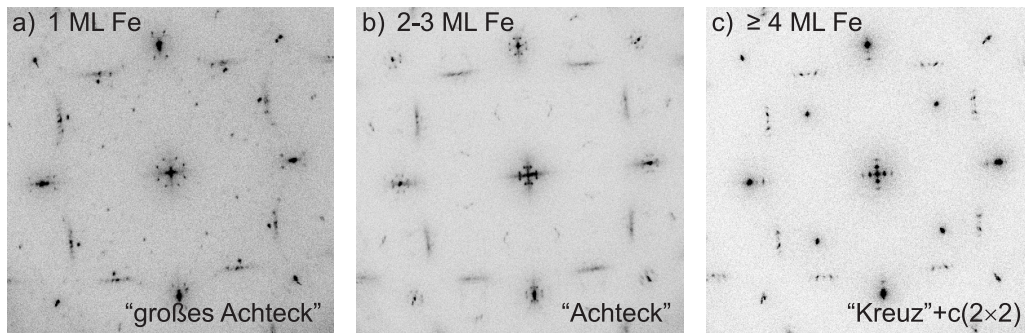


Abbildung 7.2: LEED-Bilder ($E_e = 125 \text{ eV}$) nach Oxidation durch 200 L O_2 bei 500°C von bei Raumtemperatur auf Cu(001) aufgedampften Fe-Schichten mit Dicke von 1, 2 und 5 ML.

gungsreflexen auf. Auffällig sind die Satellitenspot um die $p(1 \times 1)\text{Cu}$ -Reflexe. Nach ihnen werden die Strukturen hier mit „großes Achteck“ bzw. „Achteck“ bezeichnet. Für mehr als 3 ML Fe bildet sich um den $(00)_{\text{Cu}}$ -Reflex eine kreuzförmige Anordnung von Spots aus. Weiterhin lassen die $c(2 \times 2)$ -Überstrukturpunkte auf eine Legierungsbildung schließen. Größere Schichtdicken von FeO konnten nicht durch Oxidation dicker Fe-Schichten erzielt werden. Die gemessenen LEED-Bilder weisen keinerlei Ähnlichkeit mit den in Abbildung 7.1 gezeigten Aufnahmen aus [181] auf. Die Spotpositionen werden im nächsten Abschnitt durch eine hexagonale Überstruktur erklärt werden.

Zur Bestimmung der für die Oxidation notwendigen Sauerstoffdosis wurden anschließend 4 ML Fe bei zunehmender Sauerstoffzugabe bei $T = 300^\circ\text{C}$ ausgeheilt. Ohne O_2 -Zugabe sind schwache $c(2 \times 2)$ -Reflexe sichtbar, deren Intensität sich bereits durch eine Dosis von 2 L deutlich steigert (ohne Abbildung). Neben der Legierungsbildung an der Fe-Cu-Grenzfläche kommt es zu einer Adsorption von Sauerstoff auf der Fe-Oberfläche. Ab 50 L treten schwache Reflexe einer „Achteck“-Struktur auf. Ab 200 L sind sie deutlich ausgeprägt, aber auch Anteile mit einer „Kreuz“-Überstruktur existieren an der Oberfläche.

Für besser geordnete Filme und zur Vermeidung einer Legierungsbildung wurde für alle weiteren Präparationen eine schrittweise Erhöhung der Schichtdicke durch Oxidation einer bei Raumtemperatur aufgedampften Fe-Lage jeweils durch 200 L O_2 gewählt. Die Temperatur wurde dabei wie beschrieben von 100°C auf 500°C erhöht und anschließend auf 300°C gesenkt. Abbildung 7.3 zeigt die resultierenden LEED-Bilder. Die Angaben der Dicke beziehen sich immer auf die insgesamt aufgedampfte Menge an Eisen. Bis zu 4 ML werden die bereits diskutierten Strukturen beobachtet. Bei 4–8 ML tritt eine „Kreuz“-Struktur auf, jedoch mit deutlich mehr und eher runden Satellitenspot. Weiterhin ist immer ein Ring bestehend aus 12 Reflexen um den Spekularreflex sichtbar. Dies lässt sich durch zwei um 90° verdrehte Domänen einer hexagonalen Anordnung erklären. Die Struktur wird mit „Kreuz-Hexagonal“ bezeichnet. Ab 8 ML reduziert sich der Anteil der „Kreuz“-Struktur kontinuierlich und ab 12 ML liegt eine reine „Hexagonal“-Struktur vor

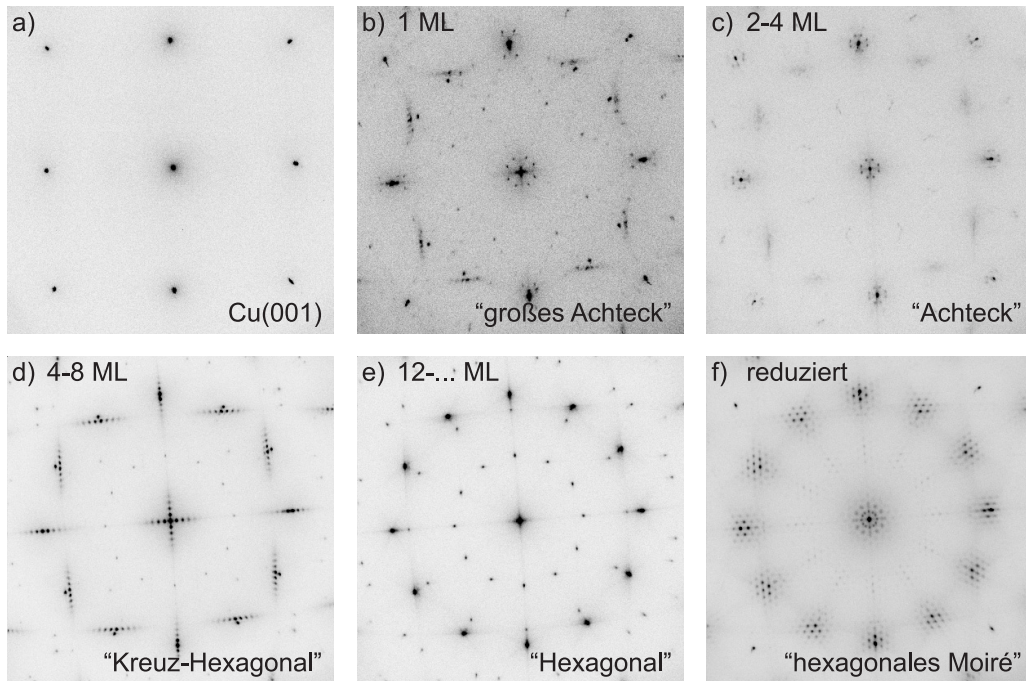
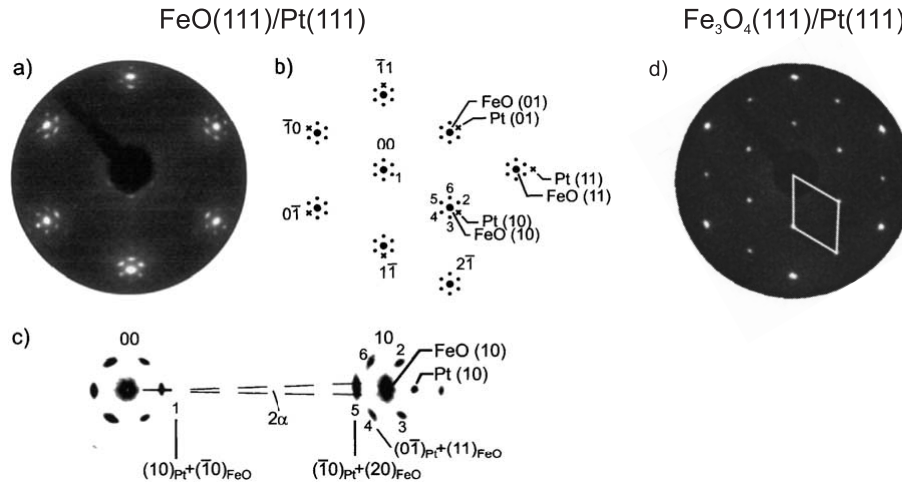


Abbildung 7.3: LEED-Bilder ($E_e = 125$ eV) nach lagenweiser Deposition von jeweils 1 ML Fe und Oxidation mit 200 L O_2 bei 500°C .

(Abbildung 7.3e). Dies wurde bis 19 ML ohne Verschlechterung der Beugungsbilder fortgeführt, wobei sich das Cu-Signal in AES-Messungen kontinuierlich verringerte. Vermutlich können auf diese Weise gut geordnete Eisenoxidschichten beliebiger Dicke hergestellt werden.

Wird während des weiteren Wachstums mit geringeren O_2 -Dosen oxidiert, so ergeben sich LEED-Bilder wie in Abbildung 7.3f. Zu erkennen ist eine hexagonale Anordnung von Satellitenspots an den Positionen der 12 stark ausgeprägten Reflexe der „Hexagonal“-Struktur. Die Struktur wird hier mit „hexagonales Moiré“ bezeichnet, da bei anderen Systemen mit solchen Beugungsbildern in STM-Messungen ein entsprechendes Muster beobachtet wurde (siehe nächster Abschnitt). Allein durch Ausheilen im UHV kann dieser Übergang nicht vollzogen werden. Durch Zugabe von 1300 L O_2 bei $T = 500^\circ\text{C}$ oder durch Oxidation einer weiteren aufgedampften Fe-Atomlage mit 200 L konnte wieder die Ausbildung einer „Hexagonal“-Struktur erzielt werden.

Wenn das Aufdampfen von Eisen in Sauerstoffatmosphäre geschieht, ergibt sich eine ähnliche Abfolge der Überstrukturen, jedoch sind dazu viel höhere Sauerstoffdosen notwendig. Deutlich ausgeprägte $p(1 \times 1)$ -Beugungsreflexe lassen auf eine stärkere Inselbildung schließen. Dies wurde auch beim reaktiven Wachstum von Eisenoxidschichten auf Pt(111) durch STM-Untersuchungen beobachtet [189].



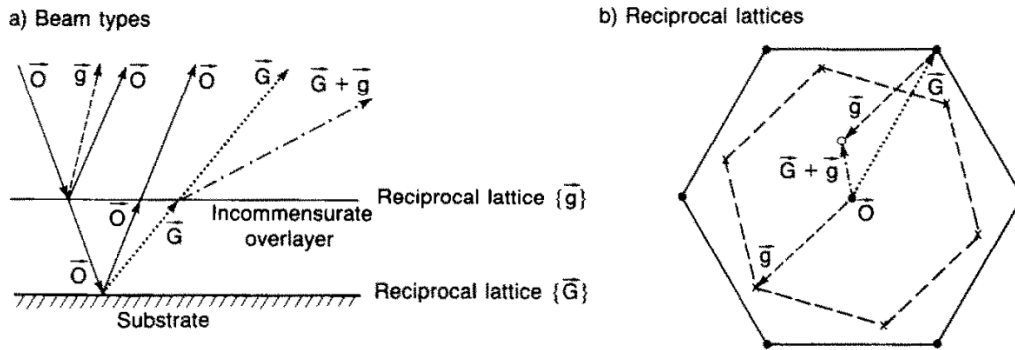


Abbildung 7.5: Schema zur Erklärung der Position von Beugungsreflexen von mehrfach gestreuten Elektronen an einer inkommensurablen Überstruktur bei LEED (aus [193]).

der Nähe der Ecken der Brillouinzone bemerkbar machen [199].

Mehrfachstreuung tritt selbstverständlich auch bei kommensurablen Überstrukturen auf. Die resultierenden Beugungsreflexe sind jedoch erst bei inkommensurablen Strukturen getrennt von den Reflexen des Substrats und des Adsorbats. Sämtliche LEED-Bilder der Abbildung 7.3 können durch mehrere Domänen einer hexagonalen Überstruktur und Mehrfachstreuung beschrieben werden. In Abbildung 7.6 ist das LEED-Bild und das entsprechende Konstruktionsschema für die „Achteck“-Struktur gezeigt. Die Substratspots sind durch schwarze, die Adsorbat- und Mehrfachstreuungsreflexe durch farbige Punkte illustriert. Es existieren vier verschiedene Domänen hexagonaler FeO-Lagen. Die Domänen sind entlang der $[10]_{\text{Cu}}$ (rot) und $[01]_{\text{Cu}}$ -Richtung (blau) ausgerichtet, wobei zusätzlich jeweils eine Verdrehung bezüglich dieser Richtungen um $\pm 1,5^\circ$ vorliegt. Die resultierenden Spots der ersten Ordnung liegen auf einem Kreis um $(00)_{\text{Cu}}$. Durch Mehrfachstreuung ergibt sich diese Anordnung von Beugungsreflexen auch um alle anderen Cu-Substratspots. Dadurch entstehen beispielsweise ausgehend von $(10)_{\text{Cu}}$ die Satelliten um den spekularen Strahl $(10)_{\text{Cu}} + (0\bar{1})_{\text{FeO}}$ aber auch die Reflexe abseits der Substratgitterpunkte (z.B. $(10)_{\text{Cu}} + (\bar{1}0)_{\text{FeO}}$).

Eine ähnliche Konstruktion ergibt sich zunächst auch für die „Kreuz“-Struktur (Abbildung 7.7). Es liegen wieder um 90° verdrehte, hexagonale Domänen vor, diesmal jedoch exakt entlang der Substratrichtungen orientiert. Zum Beispiel ausgehend von $(01)_{\text{Cu}}$ folgt der erste Satelliten spot $(01)_{\text{Cu}} + (\bar{1}\bar{1})_{\text{FeO}}$ bei $(00)_{\text{Cu}}$ und der Beugungsreflex der zweiten Ordnung $(01)_{\text{Cu}} + (2\bar{2})_{\text{FeO}}$ in der Nähe von $(0\bar{1})_{\text{Cu}}$. Der wesentliche Unterschied zur „Achteck“-Struktur ist, dass die Mehrfachstreuung einer Domäne (rot) nur von $(n0)_{\text{Cu}}$ -Substratgitterpunkten und der anderen Domäne (blau) nur von $(0n)_{\text{Cu}}$ -Punkten ausgeht. Die Ursache dafür ist unklar, jedoch kann auch die Struktur „Großes Achteck“ nur auf diese Weise erklärt werden (Abbildung 7.3b). Dies führt auch hier zum Fehlen von Satelliten spots um die Reflexe $(nm)_{\text{Cu}}$ mit $n, m \neq 0$. Eine ähnliche „Kreuz“-LEED-Struktur bei einer hexagonalen Adsorbatschicht auf einer quadratischen Substrateinheitszelle wird

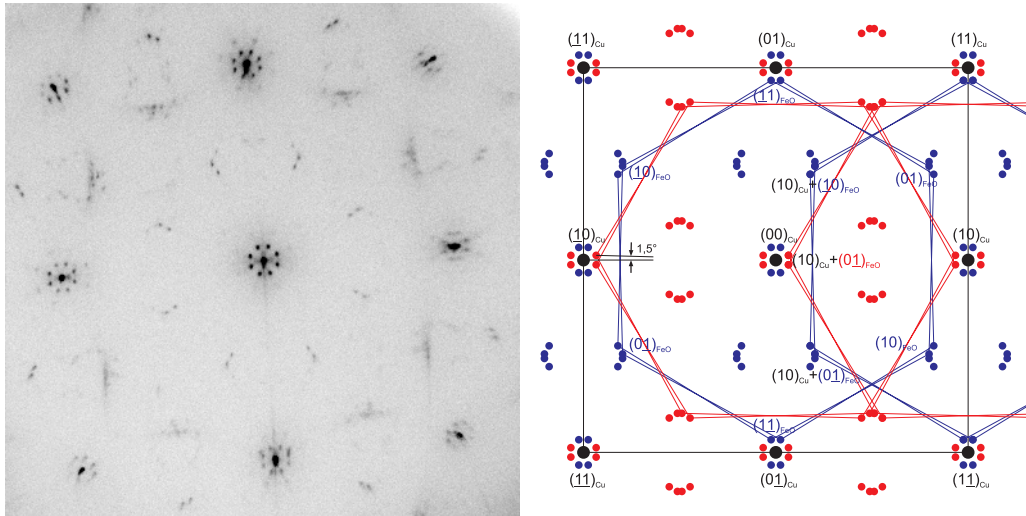


Abbildung 7.6: LEED-Bild ($E_e = 125$ eV) an der „Achteck“-Struktur sowie die Konstruktion zur Erklärung der (Satelliten-)Reflexe durch Mehrfachstreuung. Von jedem Substratreflex (schwarz) ausgehend ist das Beugungsbild der FeO-Schicht, welches aus vier verdrehten hexagonalen Domänen besteht, aufgespannt.

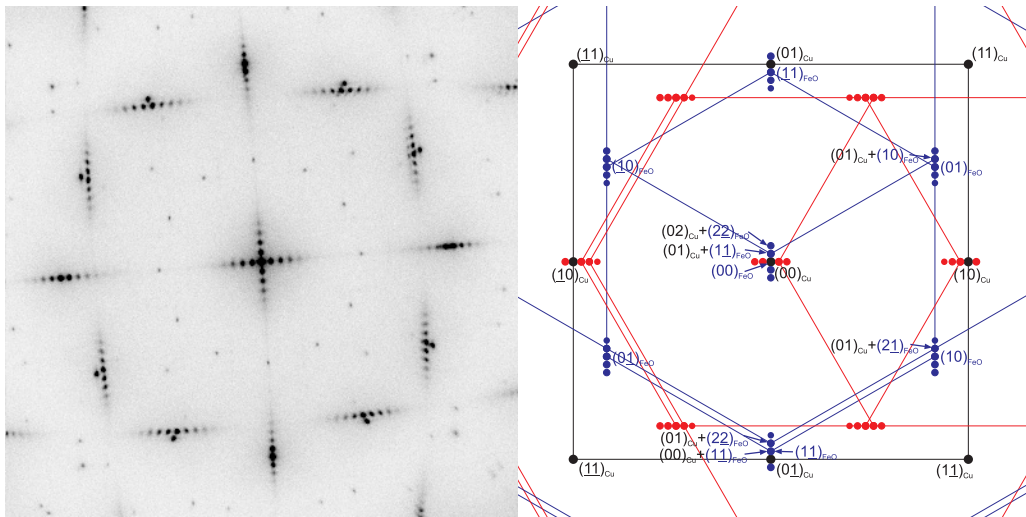


Abbildung 7.7: LEED-Bild ($E_e = 125$ eV) der „Kreuz-Hexagonal“-Struktur mit Konstruktion für die kreuzförmige Anordnung der Spots. Im Gegensatz zu Abbildung 7.6 tritt die Mehrfachstreuung nur ausgehend von $(nm)_{Cu}$ -Reflexen mit n oder $m = 0$ auf.

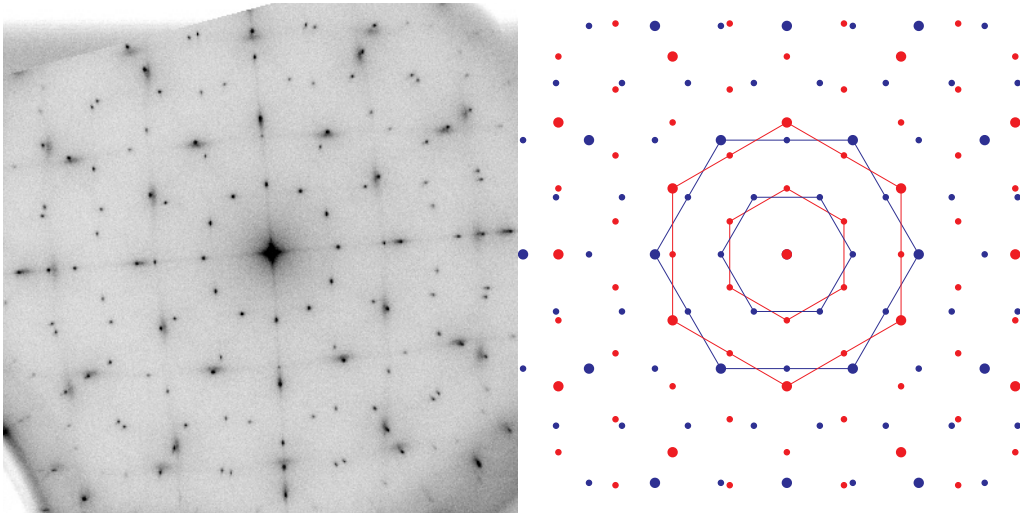


Abbildung 7.8: Das LEED-Bild ($E_e = 160$ eV) an der „Hexagonal“-Struktur kann durch zwei Domänen mit hexagonaler Einheitszelle erklärt werden, wobei die Reflexe des reziproken Gitters mit doppelt so langen Basisvektoren intensiver sind (große Punkte).

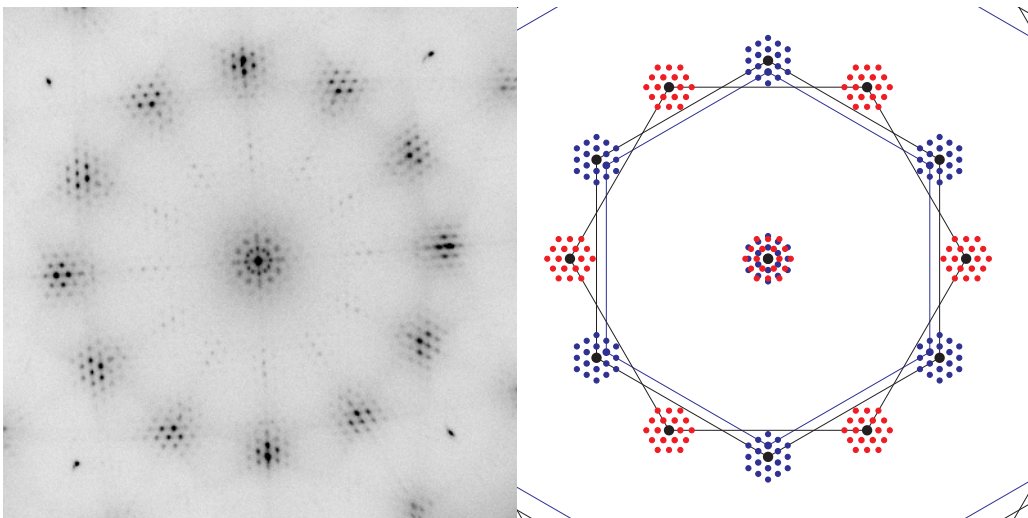


Abbildung 7.9: LEED-Bild ($E_e = 125$ eV) und schematische Darstellung der Reflexe für die Struktur „hexagonales Moiré“. Wie in Abbildung 7.4 liegt Mehrfachstreuung zwischen zwei hexagonalen Schichten mit unterschiedlichen Gitterkonstanten vor.

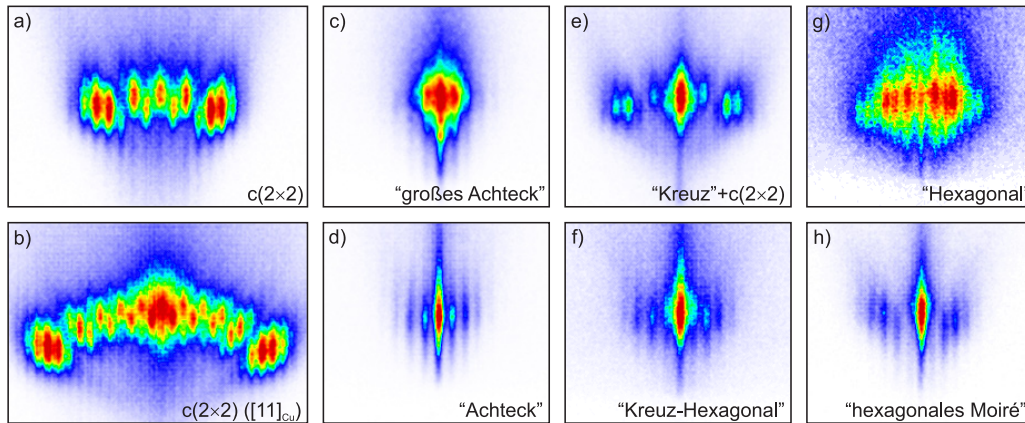


Abbildung 7.10: FAD-Aufnahmen bei Streuung von He-Atomen mit Energien $E = 1 - 2$ keV an der $c(2 \times 2)$ O/Fe/Cu(001)-Adsorbatstruktur (a und b) sowie an verschiedenen Eisenoxidstrukturen auf Cu(001) entlang $[10]_{\text{Cu}}$ -Richtung.

auch bei Bi(111)/Si(001) beobachtet [200, 201]. Als Erklärung für die Satelliten wird jedoch eine Spotaufspaltung aufgrund einer Höhenmodulation an Versetzungen an der Grenzfläche angeführt.

Die Beschreibung der „Hexagonal“-Struktur (Abbildung 7.8) kommt ohne Mehrfachstreuung aus. Das gezeigte LEED-Bild wurde bei einer Energie von $E_e = 160$ eV aufgenommen und zeigt einen größeren Ausschnitt des reziproken Raums. Sämtliche Spotpositionen ergeben sich durch zwei um 90° gedrehte Domänen eines hexagonalen Gitters. Dabei besitzen die Reflexe mit doppelt so großen reziproken Gittervektoren (größere Punkte) höhere Intensität. Dies wurde auch bei der LEED-Messung an $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pt}(111)$ in [187] beobachtet (Abbildung 7.4d). Das Beugungsbild von „hexagonales Moiré“ kann wie beschrieben analog zu $\text{FeO}/\text{Pt}(111)$ durch Mehrfachstreuung zwischen zwei zueinander inkommensurablen, hexagonalen Einheitszellen wieder mit zwei Domänen erklärt werden (Abbildung 7.9).

7.4 Beugung schneller Atome

In Abbildung 7.10 sind die Intensitätsverteilungen bei der Streuung von He-Atomen der Energien $E = 1, 1,5$ und 2 keV unter einem Einfallswinkel von etwa $\Phi_{\text{in}} = 0,7^\circ - 1,0^\circ$ in $[10]_{\text{Cu}}$ -Richtung (außer b) $[11]_{\text{Cu}}$) gezeigt. Bei der Adsorbatstruktur $c(2 \times 2)$ O/Fe/Cu(001) führt die ausgeprägte Korrugation des Wechselwirkungspotentials zu einer hohen Anzahl an Beugungsordnungen. Dies wurde auch für andere, geordnete Sauerstoffadsorbatstrukturen wie O/Mo(112) (Abschnitt 5.3) und O/Fe(110) [58] beobachtet. Bei der Oxid-Struktur „großes Achteck“ liegt ein breiterer inkohärenter Untergrund neben definierten Beugungslinien vor. Dies spricht für Streuung sowohl an der unbedeckten Cu-Oberfläche als auch an einem Oxid. Bei der Struktur „Achteck“ ist dies nur für größere Einfallswinkel und Schichtdicken der Fall. Die Struktur „Kreuz“ + $c(2 \times 2)$ weist einen großen Regen-

Struktur	LEED	FAD	Anzahl Messungen
c(2 × 2)	2,556	2,56 ± 0.08	13
c(2 × 2) ([11] _{Cu})	3,615	3,62 ± 0.06	11
„großes Achteck“	2,82	2,72 ± 0.08	8
„Achteck“	2,74	2,73 ± 0.07	32
„Kreuz“+c(2 × 2)	2,72	2,68 ± 0.09	5
„Kreuz-Hexagonal“	2,56 & 2,67	2,66 ± 0.07	19
„Hexagonal“	2,56 & 5,13	—	17
„hexagonales Moiré“	2,56 & 2,71	2,70 ± 0.06	8

Tabelle 7.1: Symmetriebreiten für Streuung in [10]_{Cu}-Richtung. Alle Angaben in Angström.

bogenwinkel auf. Bei 30° und 60° bezüglich der [10]_{Cu}-Richtung ergibt sich ein ähnliches Beugungsbild, jedoch ist der zentrale Reflex sehr dominant. Eine reine 30°-Symmetrie tritt erst bei der Struktur „Kreuz-Hexagonal“ auf. Für Schichtdicken über 6 ML verschlechtert sich das Beugungsbild zunehmend bis bei der „Hexagonal“-Struktur kein eindeutiger Beugungslinienabstand gemessen werden kann. Die Messung der Abbildung 7.10g wurde bereits bei einer niedrigeren Projektilenergie von $E = 1$ keV durchgeführt. Bei der Struktur „hexagonales Moiré“ liegen wieder scharf definierte Beugungslinien vor, wobei der Reflex der Nullten Ordnung eine hohe Intensität aufweist.

Aus den Beugungslinienabständen der einzelnen Strukturen wurde für mehrere Energien und Einfallswinkel die Symmetriebreite der Einheitszelle bestimmt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 7.1 mit den aus den LEED-Bildern abgeleiteten Werten verglichen. Als Referenz wurden dabei die Reflexe des Substrats mit Abständen entsprechend der Gitterkonstanten $a = 3,615$ Å der fcc-Einheitszelle des Cu-Substrats herangezogen. Für die Adsorbatstruktur c(2 × 2) stimmen die FAD-Symmetriebreiten mit den theoretischen Werten sehr gut überein. Bei der Struktur „großes Achteck“ mit sehr geringer Bedeckung wird bereits ein vom Substrat deutlich verschiedener Beugungslinienabstand gemessen. Jedoch ergeben sich größere Abweichungen von den LEED-Werten, während bei allen anderen Strukturen eine gute Übereinstimmung vorhanden ist¹. Das LEED-Bild der Struktur „Kreuz-Hexagonal“ setzt sich aus zwei verschiedenen Anteilen zusammen (Abbildung 7.7). Die FAD-Messungen führen zu einer Symmetriebreite von 2,67 Å, die der kreuzförmigen Anordnung der hier auch intensiveren LEED-Spots entspricht. Für die Struktur „Hexagonal“ kann kein eindeutiger Abstand ermittelt werden. Die Werte für LEED beziehen sich auf die schwächeren (5,13 Å) und intensiveren Spots (2,56 Å). Bei der Koinzidenzstruktur zweier hexagonaler Einheitszellen

¹ Die Fehlerangaben für FAD beinhalten einen statistischen und einen systematischen Fehler von 1% des Messwertes (siehe Abschnitt 3.2.2). Bei LEED beträgt der Fehler etwa 1%.

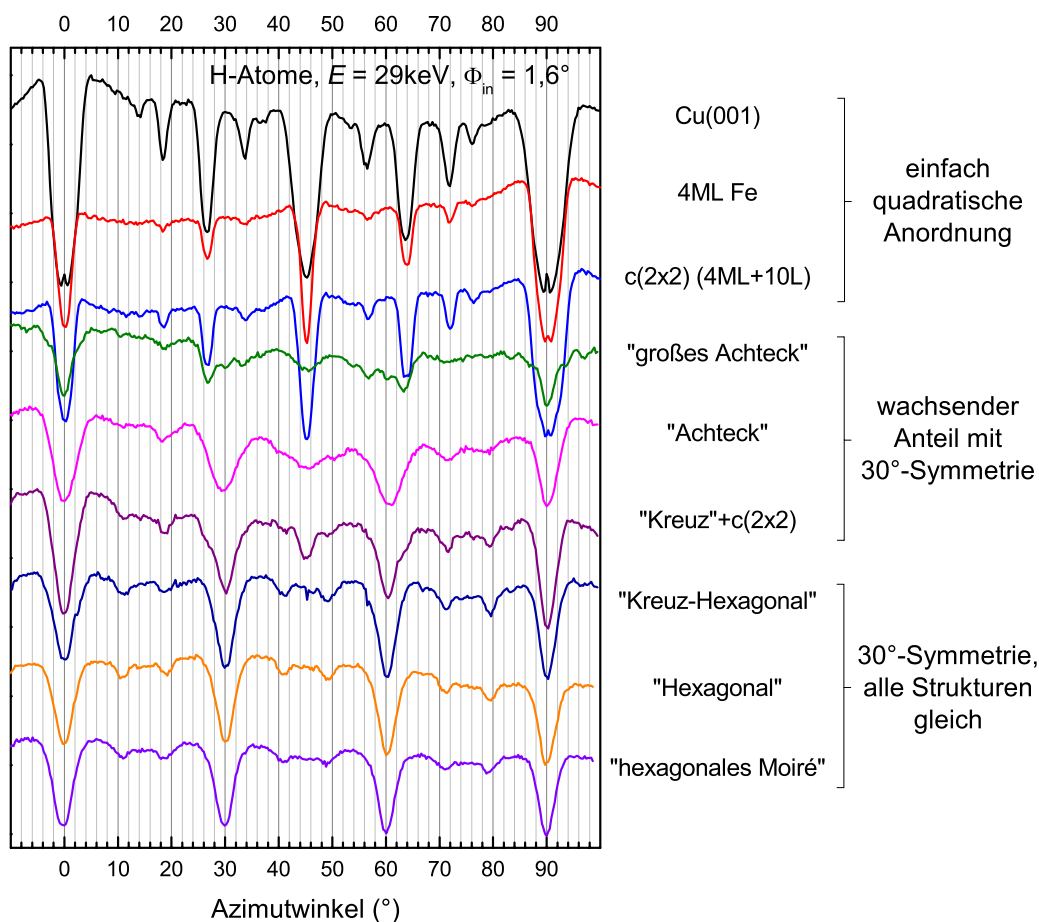


Abbildung 7.11: IST-Kurven für die Streuung von 29 keV H-Atome mit einem Einfallswinkel $\Phi_{\text{in}} = 1,6^\circ$ an verschiedenen Schichten auf Cu(001).

mit unterschiedlichen Gitterkonstanten „hexagonales Moiré“ weist FAD an der Oberfläche mit $2,71 \text{ \AA}$ den größeren der beiden Werte nach.

7.5 Triangulation

Um Informationen der atomaren Anordnung an der Oberfläche zu erhalten, wurden Messungen der Ionenstrahl- und der Streuverteilungs-Triangulation an den verschiedenen Eisenoxidüberstrukturen auf Cu(001) durchgeführt. Die IST-Kurven für die saubere Cu-Oberfläche, 4 Atomlagen Eisen sowie für eine Sauerstoffadsorbatstruktur auf Fe/Cu(001) in Abbildung 7.11 belegen eine einfach quadratische Anordnung der Atome an der Oberfläche. Der dafür charakteristische Einbruch bei 45° ist bereits bei der Struktur „großes Achteck“, bei der 1 ML Fe oxidiert wurde, deutlich reduziert. Die insgesamt verringerte Größe der Signale deutet auf eine höhere Unordnung der Oberfläche hin. Bei der Struktur „Acht-

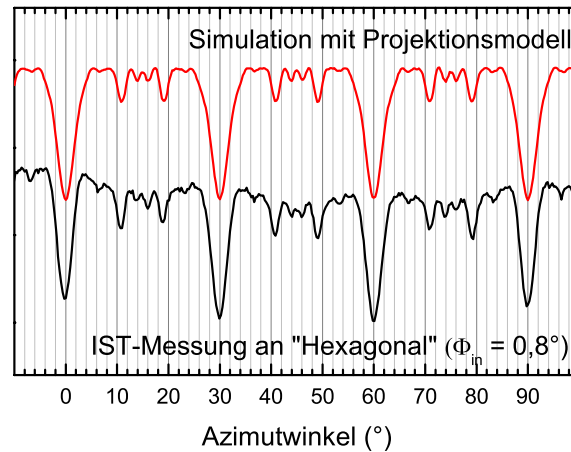


Abbildung 7.12: IST-Kurve an der Struktur „Hexagonal“ im Vergleich mit einer Berechnung durch ein geometrisches Projektionsmodell [38].

„eck“ und „Kreuz“ sind die Einbrüche bei 30° und 60° deutlich ausgeprägt, jedoch sind auch noch Signaturen einer quadratischen Anordnung erkennbar. Für alle weiteren Schichten größerer Dicke liegt eine reine 30° -Symmetrie vor.

Eine hexagonale Einheitszelle weist mindestens eine Drehsymmetrie von 120° auf. Es können aber auch sechszählige Symmetrien vorliegen. Bei einer einfachen hexagonalen Anordnung einer einzelnen Lage von Atomen ist dies der Fall. Durch die 90° -Symmetrie des Cu(001)-Substrats gibt es immer zwei Domänen. Sind sie größer als die Wechselwirkungslänge der gestreuten Teilchen (bei IST $\sim 50 \text{ \AA}$), addieren sich die Beiträge der beiden Domänen zu einer IST-Kurve mit 30° -Symmetrie. Dass die Atome der obersten Lage tatsächlich dichtgepackt hexagonal angeordnet sind, zeigt Abbildung 7.12. Die Simulation mit einem einfachen Projektionsmodell² [38] reproduziert sämtliche Strukturen der IST-Kurve von „Hexagonal“ ($\Phi_{in} = 0,8^\circ$).

In Abbildung 7.13 sind die Streuverteilungs-Triangulationskurven für einige Oxidüberstrukturen dargestellt. Hier wurde die Intensität innerhalb des Kreisbogens (für elastische Streuung in Kanalrichtung) ohne den spekularen Anteil gewählt. Diese Variante führt zu einer deutlich höheren Auflösung einzelner azimuthaler Richtungen im Vergleich zur Auswahl des spekulär reflektierten Bereichs. Im Vergleich zu den IST-Kurven sind auch hier für geringe Bedeckungen sowohl Anteile einer hexagonalen als auch quadratischen Atomanordnung zu erkennen. Die Strukturen „Hexagonal“ und „hexagonales Moiré“ weisen jedoch unterschiedliche Merkmale in der Triangulationskurve auf während bei IST kein Unterschied

² Bei einer beliebigen Anordnung von Atomen in einer Ebene wird für sämtliche azimuthale Richtungen der Freiraum zwischen den Atomen abzüglich einer Mindestkanalbreite aufsummiert. Die entstehende Kurve wird vertikal gespiegelt und normiert und weist dann wie die gemessene/simulierte IST-Kurve Einbrüche bei Richtungen mit dichtgepackten Atomketten auf. Werden auch thermische Gitterschwingungen nachempfunden und geeignete Parameter gewählt, ergeben sich gleichmäßige Kurven mit angemessenen Breiten und Tiefen der Signale.

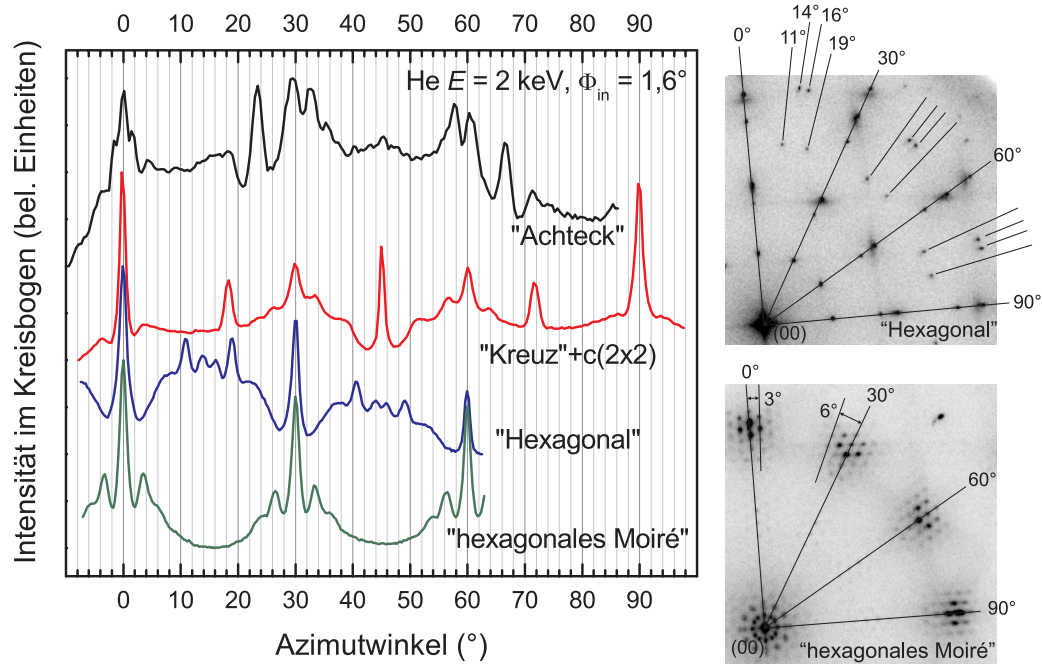


Abbildung 7.13: Streuverteilungen-Triangulationskurven für die Streuintensität im Kreisbogen ohne den spekulär reflektierten Teil sowie Ausschnitte aus den LEED-Bildern der Abbildungen 7.8 und 7.9.

festzustellen ist.

Ein detaillierte Auswertung einschließlich Simulationen steht noch aus, jedoch soll hier bereits auf eine Besonderheit bei der Streuverteilungen-Triangulation aufmerksam gemacht werden. Wie bereits in den Abschnitten 3.3 und 5.5 diskutiert wurde, ist die Stärke der Signale in der Kurve abhängig von der Korrugation des Wechselwirkungspotentials der jeweiligen Oberflächenrichtung und damit vom Abstand benachbarter Atomketten. Für ein Atom an der Oberfläche pro Einheitszelle entspricht sie der Symmetriebreite. Da nach Gleichung (3.13) die Symmetriebreite invers proportional zur Länge des reziproken Gittervektors senkrecht zur Streurichtung ist, geben im LEED-Bild die Abstände der Spots vom (00)-Reflex als Funktion des Streuwinkels bereits Aufschluss über den Verlauf der Triangulationskurve (siehe LEED-Bild in Abbildung 7.13 rechts für „Hexagonal“). Abweichungen davon sind durch die unterschiedliche Anordnung mehrerer Atome innerhalb der Einheitszelle möglich. Dies ist hier jedoch nicht der Fall, sodass von einem obersten Atom in der Einheitszelle ausgegangen werden kann. Die Besonderheit bei den Kurven für „Achteck“ und „hexagonales Moiré“ (und im Detail auch bei „Kreuz“+c(2 × 2)) ist jedoch, dass nicht nur bei Reflexen des reziproken Gitters der Oxidschicht Maxima in der Triangulationskurve auftauchen, sondern auch bei Reflexen die nur durch Mehrfachstreuung erklärt werden können. Beispielsweise entsprechen die Richtungen 23° und 67° in der Kurve für „Achteck“

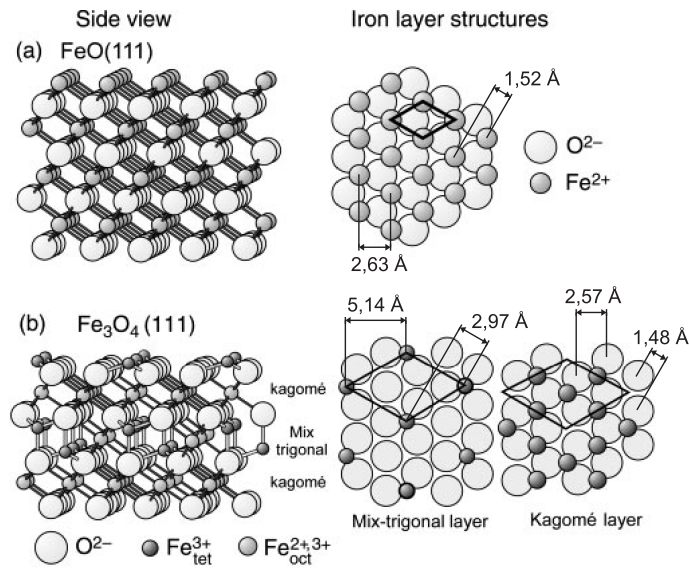


Abbildung 7.14: Atomanordnung und Symmetriebreiten an der Oberfläche von FeO(111)- und Fe₃O₄(111)-Kristallen (modifiziert aus [177]).

den Reflexen (10)_{Cu} + ($\bar{1}0$)_{FeO} und (01)_{Cu} + (10)_{FeO} im LEED-Bild in Abbildung 7.6. Die Satellitenspots bei der Struktur „hexagonales Moiré“ sind in der Triangulationskurve durch Nebenmaxima repräsentiert (Abbildung 7.13 rechts). Eine Erklärung für dieses Phänomen wurde bislang nicht gefunden.

7.6 Diskussion

Für eine zunehmende Schichtdicke werden nun mögliche Modelle für die verschiedenen Oxidstrukturen diskutiert. Wie auch in früheren Arbeiten basieren sie auf Schichten von FeO(111) und Fe₃O₄(111). Die entsprechenden Atomanordnungen und Symmetriebreiten [24] für Volumenkristalle sind in Abbildung 7.14 dargestellt. Für die Umwandlung von Fe₃O₄-Schichten in Fe₂O₃(0001) ist ein sehr hoher Sauerstoffdruck notwendig und Temperaturen, die für das Cu-Substrat zu hoch sind.

Die Struktur „großes Achteck“ wird durch Inseln von FeO(111) gebildet. Sowohl mit FAD als auch in der Triangulation sind noch Bereiche der Cu(001)-Oberfläche nachweisbar. Bei der „Achteck“-Struktur ist dieser Anteil bereits deutlich reduziert. Beide Strukturen entsprechen möglicherweise den in [181] beobachteten FeO(111)-Streifen für < 2 ML Fe. Die Symmetriebreite der „Achteck“-Struktur ist mit 2,74 Å deutlich größer als der Abstand der dichtgepackten Ketten beim Volumenkristall mit 2,63 Å. Zusammen mit der Verdrehung der hexagonalen Oxidschicht um $\pm 1,5^\circ$ muss die Koinzidenzeinheit zelle mit der quadratischen Substrateinheit zelle mit Symmetriebreite 2,56 Å sehr groß sein.

Für weitere oxidierte Fe-Lagen bildet sich die Struktur „Kreuz-Hexagonal“

aus. Sie setzt sich aus Bereichen mit FeO(111) mit Symmetriebreite $2,70 \text{ \AA}$ und Fe₃O₄(111) zusammen. Während erstere mit dem Substrat zu Mehrfachstreuungsreflexen führen, scheint die Fe₃O₄-Schicht bereits zu dick dafür zu sein. Auch liegen die beiden verschiedenen Oxide nebeneinander und nicht übereinander vor, weil daraus zusätzliche LEED-Reflexe resultieren würden. Die hexagonale Anordnung der LEED-Reflexe wurde auch bei Fe₃O₄(111)/Pt(111) beobachtet [188], mit dem Unterschied dass auf Cu(001) aufgrund der 90° -Symmetrie zwei Domänen vorliegen. Mit steigender Schichtdicke verschwindet der Anteil der „Kreuz“-Struktur und wandelt sich ebenfalls in Fe₃O₄ um, bis eine reine „Hexagonal“-Struktur vorliegt. Die einzelnen Inseln haben sich zu einer geschlossenen Fe₃O₄-Schicht vereinigt, deren Dicke durch weiteres iteratives Aufdampfen und Oxidieren von Fe vermutlich beliebig erhöht werden kann. Die Abstände dichtgepackter Atomketten der Fe₃O₄(111)-Oberfläche stimmen mit $2,57 \text{ \AA}$ sehr genau mit den Werten der Cu(001)-Oberfläche überein. Bei der Beugung schneller Atome an dieser Oberfläche ergibt sich ein diffuses Beugungsbild ohne eindeutig identifizierbaren Beugungslinienabstand. Die Ursache ist eine Überlagerung der Symmetriebreiten der 0° und der 30° -Richtung mit möglicherweise verschiedenen O- und Fe-Terminierungen. Eine Überlagerung der Breiten der beiden Domänen bei den FeO(111)-Strukturen wird nicht beobachtet. Der Grund ist, dass der 30° -Kanal zu klein ist ($d \approx 1,5 \text{ \AA}$), um zu einer azimutalen Aufstreuung und Intensität in Beugungsordnungen $n \neq 0$ zu führen. Dies wird gestützt durch die sehr hohe Intensität des Nullreflexes in den Beugungsbildern (Abbildung 7.10).

Wenn weitere aufgedampfte Fe-Lagen mit geringeren O₂-Dosen oxidiert werden, bildet sich die Struktur „hexagonales Moiré“ aus. Die Oberfläche scheint sich in eine FeO(111)-Schicht umgewandelt zu haben. Dabei reduziert sich der Sauerstoffanteil an der Oberfläche. Das Verhältnis der peak-to-peak-Abstände von O und Fe in AES-Messungen verringert sich von $2,7 \pm 0,2$ auf $2,2 \pm 0,2$. Die mittels FAD bestimmte Symmetriebreite beträgt $2,70 \text{ \AA}$ und bestätigt damit die FeO-Terminierung der Oberfläche. Mehrfachstreuung zwischen beiden Schichten führt zu den Satellitenspots in LEED-Aufnahmen. Durch hohe O₂-Dosen kann die Struktur „hexagonales Moiré“ wieder in die Struktur „Hexagonal“ überführt und damit die Oberfläche zu Fe₃O₄ oxidiert werden. Ein Vergleich mit den Ergebnissen von Karunamuni *et al.* [181] ist nicht möglich, da hier die Schicht nicht iterativ sondern durch Oxidation einer dickeren Fe-Schicht hergestellt wurde.

7.7 Zusammenfassung

Es wurden gut geordnete Eisenoxidschichten auf Cu(001) durch schrittweise Deposition und Oxidation von 1 ML Fe erzeugt und mit LEED und streifender Atomstreuung untersucht. Die hexagonalen Einheitszellen der Oxidschichten führen auf dem Cu-Substrat mit quadratischer Einheitszelle zu LEED-Reflexen, die nur durch Mehrfachstreuung erklärt werden können. Durch die Beugung schneller Atome konnte die Einheitszellengröße der obersten Lage bestimmt werden.

Bei geringen Bedeckungen liegen FeO(111)-Inseln vor, die sich zu geschlossenen Lagen verbinden und sich ab vier iterativ aufgedampften und oxidierten ML Eisen zunehmend in Fe₃O₄ umwandeln. Ab einer oxidierten Fe-Menge von 12 ML werden ausschließlich die LEED-Reflexe einer Fe₃O₄-Schicht beobachtet. Durch weiteres Wachstum kann die Dicke des Films mit hoher kristalliner Ordnung erhöht werden. Wenn die Sauerstoff-Dosis pro Fe-Lage verringert wird, ergeben sich an der Oberfläche dünne FeO(111)-Schichten, die wieder zu Fe₃O₄ oxidiert werden können.

Für die Methode der Streuverteilungs-Triangulation konnte über die Symmetriebreite von Oberflächenrichtungen eine Verbindung zum Gitter des reziproken Raumes aufgezeigt werden. Davon betroffen sind auch die durch Mehrfachstreuung erklärten Beugungsreflexe.

Kapitel 8

Alanin/Cu(110)

Im letzten Teil der Arbeit wurde untersucht, ob die Messmethoden der streifenden Atomstreuung zur Strukturbestimmung auch für organische Moleküle auf Metalloberflächen geeignet sind. Dies ist von besonderem Interesse, zum einen weil einige etablierte Oberflächenuntersuchungsmethoden dabei nicht angewendet werden können und zum anderen weil der technologische Nutzen von großer Bedeutung ist und noch weiter wachsen wird. Die Untersuchung der Selbstorganisation (bzw. Selbstassemblierung) von Biomolekülen an Oberflächen ist ein Schritt zu nano- bzw. biotechnologischen Anwendungen in der Medizintechnik, chemischen Industrie, Sensortechnik und Informationstechnologie (Bioelektronik) [202–204].

Die hier untersuchte Aminosäure Alanin ist ein chirales Molekül, das in zwei unterscheidbaren, spiegelbildlichen Formen (Enantiomeren) vorkommt: S-Alanin und R-Alanin¹. Alanin besitzt die Summenformel $C_3H_7NO_2$ und besteht aus einer Carboxygruppe ($-COOH$), die bei der Adsorption an der Oberfläche deprotoniert, einer Aminogruppe ($-NH_2$) und einer Methylgruppe ($-CH_3$), die über ein weiteres Kohlenstoffatom mit daran gebundenem Wasserstoffatom verbunden sind.

Allgemein besitzen die Enantiomere chiraler organischer Moleküle unterschiedliche physiologische, pharmakologische und toxikologische Wirkungen und kommen in der Natur meist bevorzugt oder ausschließlich in einer Form vor. Gemische gleicher Anteile werden als Racemate bzw. racemisch bezeichnet [205].

8.1 Bisherige Untersuchungen

Alanin auf einer Cu(110)-Oberfläche ist eines der am häufigsten untersuchten chiralen Adsorbate [206–215]. In Abhängigkeit der Bedeckung und Ausheiltemperatur treten eine Vielzahl unterschiedlicher Phasen auf (Abbildung 8.1) [206, 210]. Dabei existieren zwei verschiedene Bindungstypen, wie mittels Infrarotabsorptionsspektroskopie (IRAS) gezeigt wurde [206, 207, 210]. In den langreichweitig geordneten Überstrukturphasen ist Alanin durch die beiden Sauerstoffatome an zwei Atome einer dichtgepackten Cu-Reihe sowie durch das Stickstoffatom an ein Cu-Atom einer benachbarten Reihe gebunden. DFT-Berechnungen und Messungen durch Photoelektronenbeugung (PhD) deuten auf nahezu on-top-Positionen

¹ Alternative Bezeichnungen sind L-Alanin und D-Alanin.

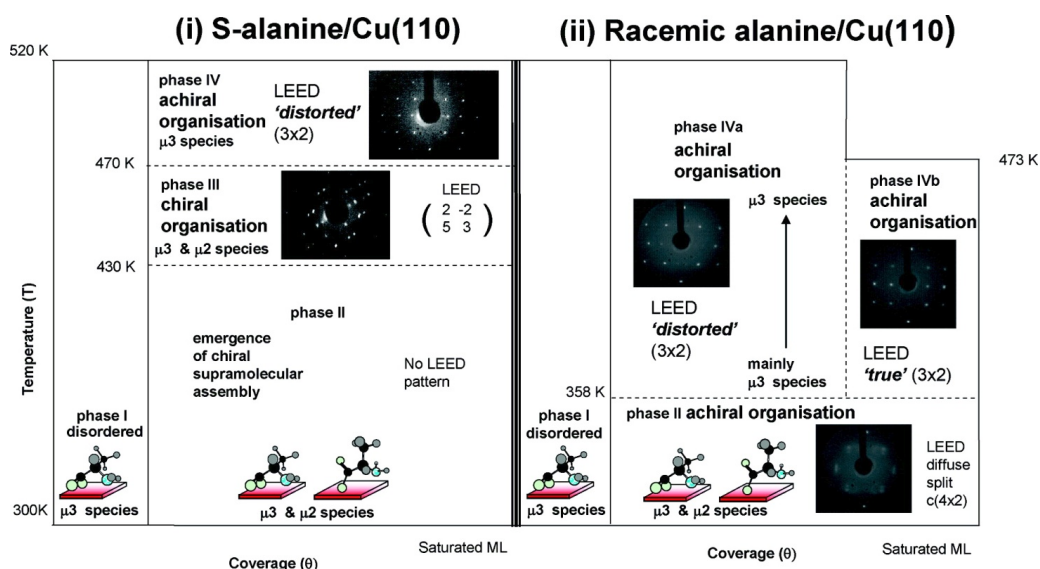


Abbildung 8.1: Überstrukturphasen von Alanin/Cu(110) (aus [206]).

der O- und N-Atome hin oder zumindest auf Bindung nur an ein Substratatom [210–212], sodass sich jeweils für beide Enantiomere zwei verschiedene Ausrichtungen ergeben. Hierbei handelt es sich um sogenannte „Fußabdruck-Chiralität“, die auch für nichtchirale Moleküle möglich ist [205].

Für enantiopures Alanin/Cu(110) bilden sich bei Raumtemperatur (Phase II) Molekülketten entlang bestimmter Oberflächenrichtungen aus. LEED-Messungen deuten jedoch auf keine langreichweitige Ordnung hin. Bei einer Ausheiltemperatur ab 430 K ergibt sich eine $(2, 2; 5, 3)$ -Überstruktur (Phase III), bei der Alanin in Komplexen von sechs und acht Molekülen auftritt [206, 208, 210]. Die Chiralität der Moleküle setzt sich auch in dessen Selbstorganisation an der Oberfläche fort, sodass diese Phase chiral ist und es sich spiegelbildliche LEED-Bilder für beide Enantiomere ergeben. Im Gegensatz dazu sind die anderen Phasen nichtchiral.

Ab einer Temperatur von 470 K für enantiopures und 360 K für racemisches Alanin wird eine (3×2) -Überstruktur beobachtet, bei der sich jedoch verzerrte Positionen der LEED-Spots ergeben (Phase IV bzw. IVa). Für racemisches Alanin kann diese Struktur durch Aufdampfen weiterer Moleküle in eine unverzerrte (3×2) -Anordnung überführt werden (Phase IVb). Nach Ausheilen über 470 K ergibt sich wieder die verzerrte Struktur (Phase IVa). Desorption findet ab einer Temperatur von 520 K statt [210].

Allen (3×2) -Phasen gemeinsam ist das Fehlen der $(0\ n+1/2)$ -LEED-Spots, das mit einer Gleitspiegelsymmetrie begründet wird. Da für enantiopures Alanin das Molekül nicht durch Spiegelung in sich selbst überführt werden kann, wird nur von einer Pseudo-Gleitspiegelung gesprochen. Zwei unterschiedliche azimutale Ausrichtungen der zum Substrat bindenden Sauerstoff- und Stickstoffatome könnten diese Symmetriebedingung erfüllen. Sowohl DFT als auch PhD-Untersuchungen

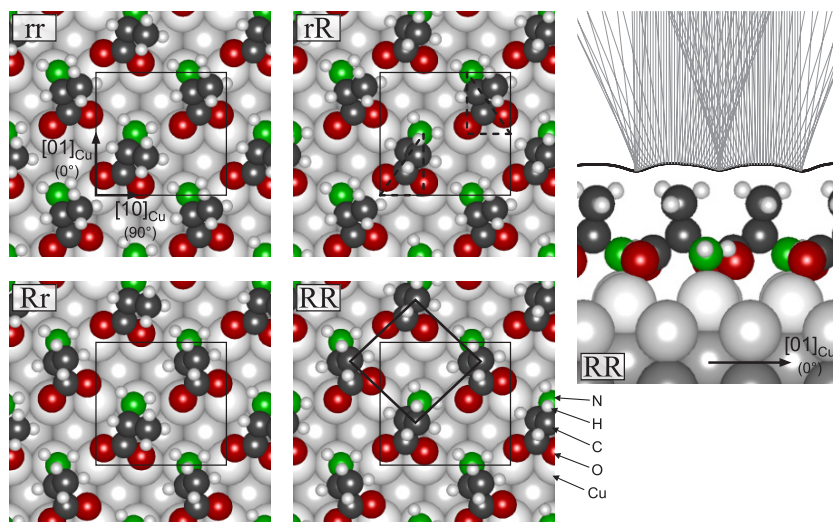


Abbildung 8.2: Links: Strukturmodelle aus [215] für enantiopures Alanin auf Cu(110) mit einer $p(3 \times 2)$ Einheitszelle. Im Modell rR sind die für alle Modelle geltenden chiralen Fußabdrücke gekennzeichnet. Sie erfüllen die mit LEED beobachtete Gleitspiegelsymmetrie wohingegen diese für zwei Moleküle eines Enantiomers nicht gegeben sein kann. Rechts: Seitenansicht mit einer Äquipotentiallinie des projizierten Wechselwirkungspotentials der Energie $E_{\perp} = 0,6 \text{ eV}$ sowie Trajektorien für die Streuung von He-Atomen mit $E = 2 \text{ keV}$ und $\Phi_{\text{in}} = 1^{\circ}$.

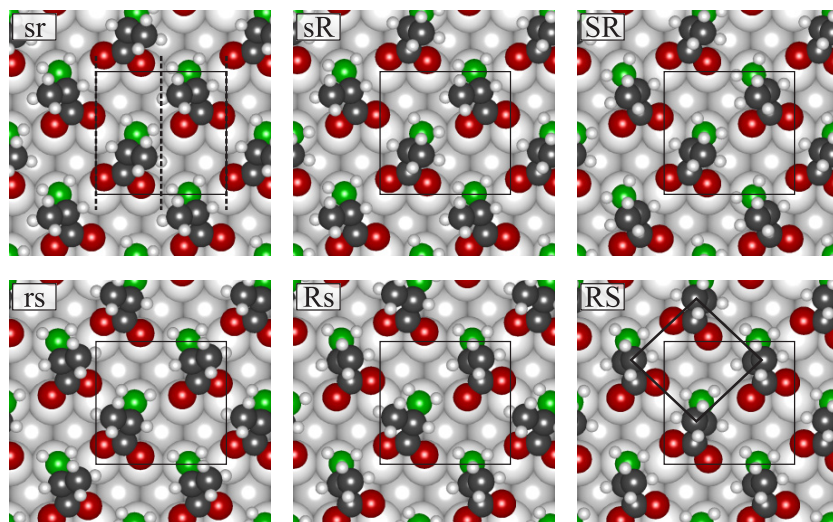


Abbildung 8.3: Strukturmodelle aus [215] für racemisches Alanin auf Cu(110) mit einer $p(3 \times 2)$ Einheitszelle. Für die Modelle mit nur Groß- oder nur Kleinbuchstaben ist eine Gleitspiegelsymmetrie gegeben (siehe Modell sr).

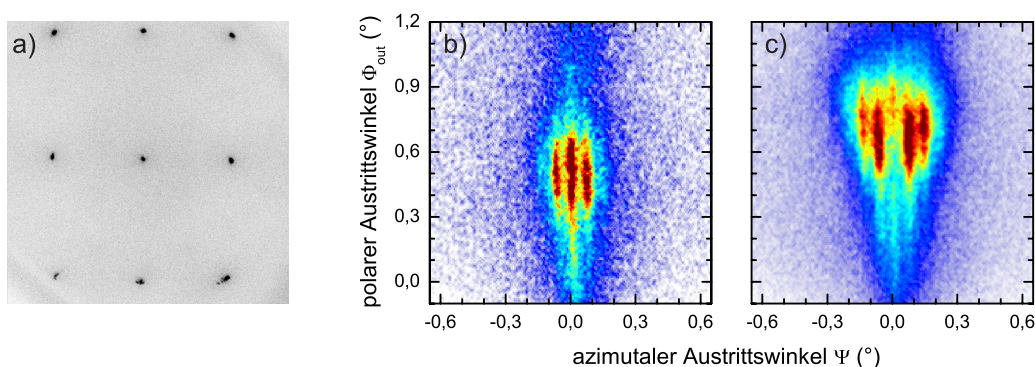


Abbildung 8.4: Cu(110)-Oberfläche. a) LEED-Messung ($E_e = 120$ eV) sowie b) und c) FAD-Messungen bei Streuung von 1 keV He-Atomen in [10]-Richtung unter einem Einfallswinkel von $\Phi_{\text{in}} = 0,5^\circ$ bzw. $0,7^\circ$.

stützen diese These zweier durch Gleitspiegelung ineinander überführbarer chiraler Fußabdrücke innerhalb der Einheitszelle [210–212].

In Analogie zum sehr ähnlichen System $\text{pg}(3 \times 2)\text{Glycin}/\text{Cu}(110)$ [216] sind für jede dieser Ausrichtungen zwei Modifikationen des Alaninmoleküls möglich [213, 215]. Am verbindenden Kohlenstoffatom kann es einen Knick in der C-C-O-Kette geben, wobei die Methylgruppe nahezu senkrecht zur Oberfläche steht oder die Verbindungsachse des Moleküls ist gerade, wobei die CH_3 -Gruppe deutlich zur Seite geneigt ist. In [215] wird der erste Fall mit einem Großbuchstaben und der zweite Fall mit einem Kleinbuchstaben für das jeweilige Enantiomer bezeichnet. Die sich ergebenden, mittels DFT optimierten Strukturmodelle sind in den Abbildungen 8.2 und 8.3 dargestellt. Allein aufgrund von DFT-Berechnungen kann keines der Modelle ausgeschlossen werden, weil die jeweiligen Bindungsenergien sehr ähnlich sind [215]. NEXAFS- und XPS-Untersuchungen zu enantiopurem Alanin sprechen für die Modelle rr und Rr [213]. Allerdings sind die dabei ausgewerteten Daten hauptsächlich auf die Position der Sauerstoff- und Stickstoffatome empfindlich. Die Modelle in [213] und [215] haben zwar ähnliche Adsorptionsplätze der N- und O-Atome, jedoch unterscheiden sich die Positionen der Methylgruppen von einander. Da die streifende Atomstreuung fast ausschließlich durch die obersten Atome beeinflusst ist (siehe Abbildung 8.2 rechts), kann die Präferenz für die Modelle rr und Rr in [213] nicht mit den im Folgenden vorgestellten Strukturuntersuchungen verglichen werden.

8.2 Präparation

Die Cu(110)-Oberfläche wurde durch Zyklen von streifendem Sputtern mit 25 keV Ar-Ionen und Ausheilen bei 500°C für 20 min gesäubert und atomar geglättet. Die anschließenden LEED-Aufnahmen deuten auf eine sehr gut geordnete, unrekonstruierte Oberfläche hin (Abbildung 8.4a). Mit Heliumatomen mit einer Energie von $E = 1$ keV konnten Messungen zur Beugung schneller Atome durchgeführt

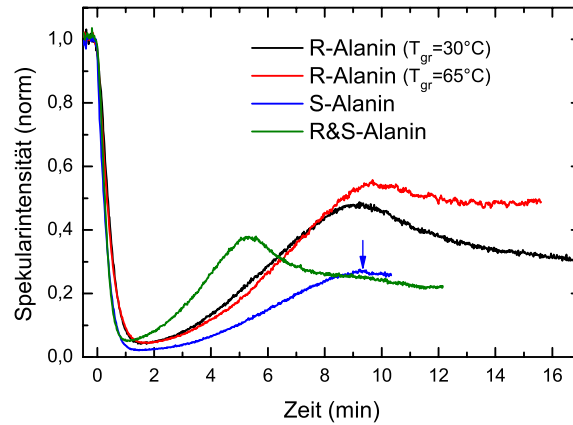


Abbildung 8.5: Spekularintensität gestreuter He-Atome (2 keV) während des Wachstums von Alanin auf Cu(110). Der Pfeil markiert den Stopp des Ausdampfens.

werden. Die Abbildungen 8.4b und c zeigen die Intensitätsverteilungen bei Streuung in $[10]$ -Richtung² unter einem Einfallswinkel von $\Phi_{\text{in}} = 0,5^\circ$ bzw. $0,7^\circ$. Die Länge und Breite der Beugungslinien ist wie allgemein bei der Beugung an Metalloberflächen relativ groß. Der ermittelte Beugungslinienabstand stimmt mit dem erwarteten Wert für die fcc(110)-Oberfläche mit der Gitterkonstanten $a = 3,615 \text{ \AA}$ überein (siehe Tabelle 8.1).

Alanin wurde zunächst bei Raumtemperatur aufgedampft und die Oberfläche anschließend bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheilt. Der Druck in der Kammer während des Aufdampfens betrug etwa $2 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$. Zur Kontrolle des Wachstums wurde die Spekularintensität gestreuter He-Atome aufgezeichnet. Die Wachstumskurven (Abbildung 8.5) zeigen nach dem Öffnen des Absperrschiebers zum Verdampfer ein Absinken der Intensität auf nahezu Null. Dies spricht für eine große Unordnung an der Oberfläche und eine vollständige Bedampfung der vom gestreuten Strahl untersuchten Fläche des Kristalls. Anschließend steigt die Intensität deutlich, bildet ein Maximum aus und bleibt dann annähernd konstant. Die unterschiedliche Höhe der Maxima kann mit einer verschiedenen Güte der sauberen Kupferoberfläche vor dem Aufdampfen begründet werden, für die die Spekularintensität normiert wurde. Das Auftreten eines Maximums deutet auf das Ausbilden einer vollständigen Lage Alaninmoleküle hin. Die erhöhte Ordnung an der Oberfläche reduziert sich anschließend nur geringfügig, sodass von einer Sättigung ausgegangen werden kann und sich nicht wesentlich mehr Moleküle an der Oberfläche anlagern können. Bei einer erhöhten Temperatur während des Wachstums T_{gr} scheint der Haftkoeffizient nach vollständiger Bedeckung noch stärker reduziert zu sein.

Dieses Wachstumsverhalten ist für beide Enantiomere und auch für das gleichzeitige Verdampfen identisch, wobei sich dabei die Aufdampfrate erwartungsge-

² Die $[10]$ (bzw. $[01]$)-Richtung der Flächeneinheitszelle entspricht der $[\bar{1}10]$ (bzw. $[001]$)-Richtung der fcc-Einheitszelle des Kupferkristalls.

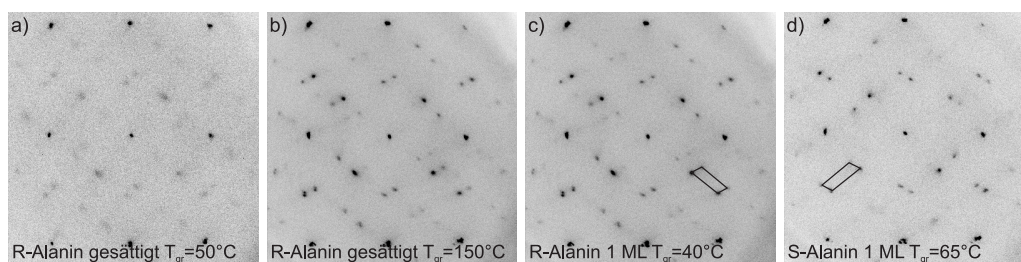


Abbildung 8.6: LEED-Bilder an Alaninadsorbaten ohne Ausheilen der Probe.

mäß erhöht. Das Maximum der Wachstumskurven wurde für eine Eichung der beiden Verdampfungsraten von R- und S-Alanin zur Herstellung von racemischen Gemischen benutzt. Dazu wurde die Verdampfungstemperatur in den beiden mit Alanin gefüllten Glasgefäßen entsprechend angepasst und während des Aufdampfens konstant gehalten. Die Zeit bis zur Ausbildung des Maximums schwankte bei gleichen Bedingungen um etwa 10%, sodass sich ein Mischungsverhältnis von $(50 \pm 5)\%$ ergibt. Jedoch auch bei Abweichungen von 15% vom idealen Mischungsverhältnis ergaben sich gleiche Triangulationskurven.

Abbildung 8.6 zeigt LEED-Bilder von Alanin/Cu(110) ohne Ausheilen der Probe. Entgegen der in der Literatur beschriebenen fehlenden langreichweitigen Ordnung für diese Phase II sind deutlich scharf definierte Überstrukturspots zu erkennen. Die Einheitszelle ist jedoch sehr komplex und eventuell inkommensurabel zum Substrat. Das Stoppen der Verdampfung nach Ausbildung des Maximums bei einer Monolage führt zu einer erhöhten Ordnung im Vergleich zur gesättigten Oberfläche. Der gleiche Effekt wird erreicht, indem bei einer Temperatur von $T_{gr} = 150^\circ\text{C}$ aufgedampft wird. Der Vergleich der Abbildungen 8.6c und d für die beiden Enantiomere R- und S-Alanin zeigt, dass die Phase wie in der Literatur beschrieben chiral ist.

Für die Herstellung der weiteren Alanin-Phasen wurde die Oberfläche bei Temperaturen über 100°C für 7 Minuten ausgeheilt. Ausgangspunkt war in der Regel eine vollständig mit Alanin gesättigte Oberfläche. Abbildung 8.7 zeigt die LEED-Bilder der chiralen Phase III und der nichtchiralen Phase IV der Enantiomere, sowie der beiden Phasen IVa und b des Racemats. Bei einer Temperatur von $T_a = 160^\circ\text{C}$ findet ein Übergang von Phase III nach Phase IV statt. Ab $T_a = 190^\circ\text{C}$ setzt die Desorption ein. Diese Temperaturen entsprechen den in [213, 214] angegebenen Werten. Die Temperaturangaben von [206, 210] sind im Vergleich etwa 30-50 K zu hoch. In Übereinstimmung sind die aufgenommenen LEED-Bilder der einzelnen Phasen.

8.3 Bestimmung der Einheitszelle

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode der Beugung schneller Atome (FAD) zum ersten Mal auf organische Moleküle an Festkörperoberflächen angewendet.

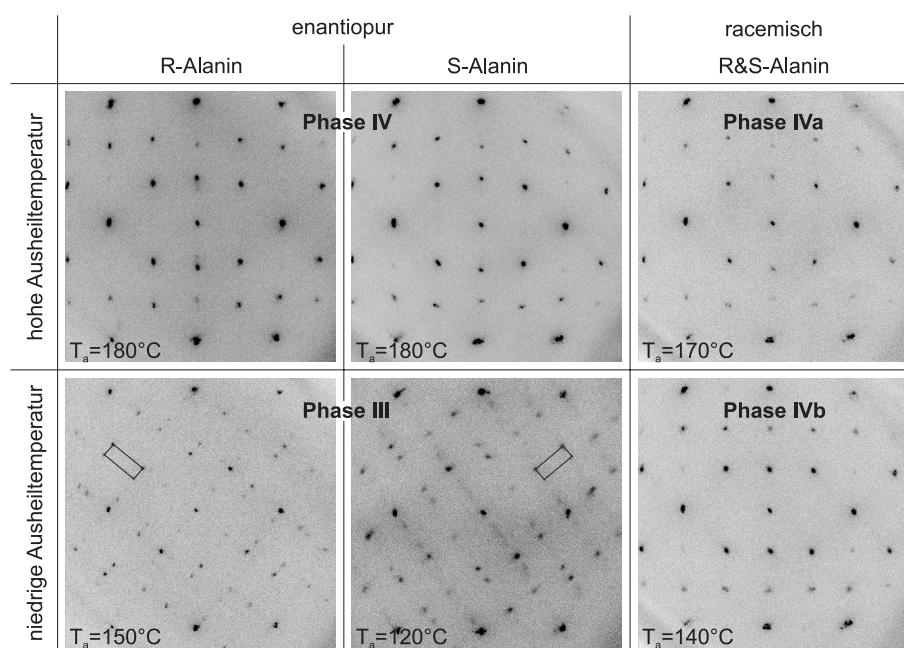


Abbildung 8.7: LEED-Bilder aufgenommen bei $E_e = 120\text{ eV}$ an enantiopurem R- und S-Alanin sowie an racemischem Alanin nach 7 minütigem Ausheilen für zwei verschiedene Temperaturbereiche.

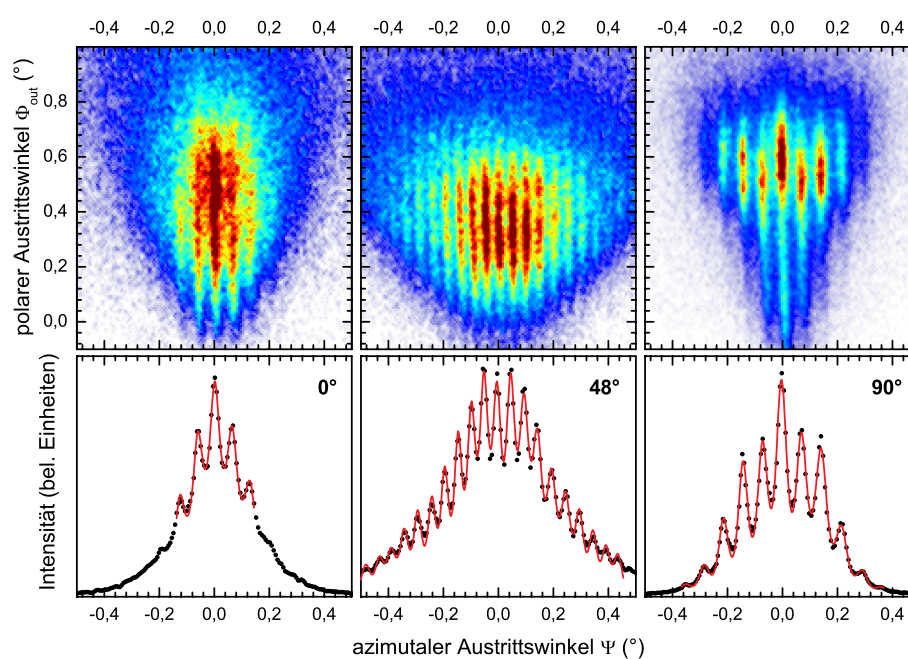


Abbildung 8.8: Streuverteilungen sowie deren Projektion für die Streuung von 1 keV He-Atomen an der mit R&S-Alanin Phase IVa bedeckten Oberfläche.

Streuung entlang:		0° [0 1] _{Cu}	46,7°/48,3° [1 0] _{Alanin}	90° [1 0] _{Cu}
Cu(110)	FAD			3,67 ± 0,04
p(1 × 1)	LEED	2,56		3,61
R&S-Alanin Phase IVb	FAD	4,10 ± 0,09	5,22 ± 0,08	3,68 ± 0,06
c(3 × 2)	LEED	3,83	5,26	3,61
R&S-Alanin Phase IVa	FAD	4,16 ± 0,13	5,34 ± 0,08	3,63 ± 0,05
c((3,15 ± 0,06) × 2)	LEED	4,02 ± 0,08	5,38 ± 0,11	3,61
S-Alanin Phase IV	FAD	4,24 ± 0,12	5,38 ± 0,08	3,66 ± 0,05
c((3,18 ± 0,03) × 2)	LEED	4,06 ± 0,04	5,40 ± 0,05	3,61

Tabelle 8.1: Ermittelte Symmetriebreiten für Streuung entlang drei verschiedener Oberflächenrichtungen. Die Werte ohne Fehlerangaben wurden aus der Größe der Einheitszelle des Substrats berechnet $a = 3,615 \text{ \AA}$. Die LEED-Werte für die 0°-Richtung wurden aus LEED-Bildern entnommen und damit die Größe der Einheitszelle sowie der Wert für die 47°/48°-Richtung berechnet. Man beachte, dass die Werte die Periodizität in der Richtung senkrecht zur Streuung angeben (siehe Abschnitt 3.2.2). Alle Werte in Angström.

Es zeigte sich, dass die bei den vorangegangenen Systemen verwendeten Projektilenergien von $E = 1,5 \text{ keV}$ bzw. 2 keV zu groß sind um Beugungsstrukturen zu messen. In Abbildung 8.8 sind die zweidimensionalen Winkelverteilungen für die Streuung von 1 keV He-Atomen an der mit racemischem Alanin Phase IVa bedeckten Cu(110)-Oberfläche entlang dreier azimuthaler Richtungen gezeigt. Die Streuverteilungen für enantiopures Alanin Phase IV und racemisches Alanin Phase IVb sehen nahezu identisch aus. Die Aufstreuung der Projektile ist sehr groß. Die Ursache dafür kann ein gewisses Maß an Unordnung an der Oberfläche, eine dichte Annäherung der Projektile an die Molekülatome sowie deren thermische Schwingung sein. Dennoch sind deutlich die Beugungsstreifen zu erkennen, die eine Messung der Symmetrieabstände an der Oberfläche erlauben.

Aus der Anpassung der Überlagerung von Lorentzkurven für die einzelnen Beugungsordnungen an die projizierten Messdaten (Abbildung 8.8 unten) wurden die Symmetriebreiten ermittelt und in Tabelle 8.1 für die einzelnen Alaninphasen verglichen. Für Streuung entlang der $[1 0]_{\text{Cu}}$ -Richtung (90°) wird eine Periodizitätslänge von etwa $3,65 \text{ \AA}$ gemessen. Für eine $p(3 \times 2)$ -Einheitszelle würde sich ein doppelter Wert von $2a_2 = 7,22 \text{ \AA}$ ergeben³. Dies kann durch die Existenz der in der Literatur diskutierten Gleitspiegelsymmetrie $pg(3 \times 2)$ erklärt werden (siehe Abbildung 8.9a). Dabei würde sich genau wie in den LEED-Bildern beobachtet, der Beugungslinienabstand verdoppeln⁴. Bei Streuung entlang der $[0 1]_{\text{Cu}}$ -Richtung (0°) wurde jedoch nicht der für $pg(3 \times 2)$ erwartete Abstand von $3a_1 = 7,67 \text{ \AA}$,

³ Gitterparameter der Flächeneinheitszelle: $a_1 = a/\sqrt{2} = 2,556 \text{ \AA}$, $a_2 = a = 3,615 \text{ \AA}$.

⁴ Gemäß Gleichung (3.13) in $[0 1]_{\text{Cu}}$ -Richtung im reziproken Raum.

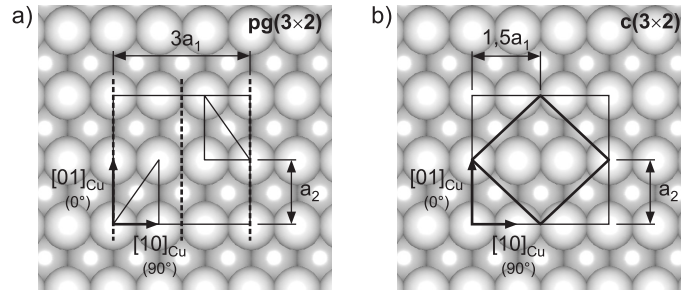


Abbildung 8.9: Kanalbreiten für Streuung entlang der $[10]_{Cu}$ und $[01]_{Cu}$ Oberflächenrichtung für **a)** eine $pg(3 \times 2)$ - und **b)** eine $c(3 \times 2)$ -Einheitszelle.

sondern ein etwa halb so großer Werte $4,1 \text{ \AA}$ ermittelt. Die Abweichungen von den Periodizitätslängen einer $p(3 \times 2)$ -Einheitszelle für beide Richtungen lassen sich nur durch eine $c(3 \times 2)$ -Einheitszelle erklären (siehe Abbildung 8.9b). Die Ergebnisse entlang der diagonalen Richtung ($\approx 48^\circ$) sind mit beiden Einheitszellengrößen im Einklang.

Auch die Überstrukturspots in den LEED-Bildern sind mit einer $c(3 \times 2)$ -Einheitszelle vereinbar, wenn Mehrfachstreuung berücksichtigt wird. In Abbildung 8.10 sind die Basisvektoren des reziproken Gitters einer $c(3 \times 2)$ -Alaninüberstruktur sowie die Gitterpunkte schematisch in blau dargestellt. Dadurch kann ein Teil der beobachteten LEED-Spots beschrieben werden. Wird jedoch jeder Substratreflex als Ausgangspunkt für das Überstrukturbeugungsbild angenommen (rote Punkte ausgehend von $[10]_{Cu}$), kann durch deren Überlagerung das gemessene LEED-Bild vollständig wiedergegeben werden. Der LEED-Spot bei $[\frac{1}{3} 0]_{Cu}$ entsteht also durch Doppelstreuung beschrieben durch die Vektoraddition reziproker Oberflächengittervektoren von Substrat und Adsorbat $[10]_{Cu} + [\bar{1} 1]_{Alanin}$ (Details zur Mehrfachstreuung siehe Abbildung 7.5).

Für die Auswertung der Intensitäten von Beugungsreflexen ist eine vollständige dynamische Beschreibung notwendig. Es können jedoch auch qualitative Aussagen getroffen werden, die für eine zentrierte (3×2) -Einheitszelle sprechen. Die Intensität der LEED-Spots höherer Beugungsordnung wie $(10)_{Cu} + (\bar{2}0)_{Alanin}$ ist deutlich reduziert. Die relativen Intensitäten können ungefähr wiedergegeben werden, wenn mit zunehmender Beugungsordnung eine geringere Intensität der Reflexe angenommen wird (Abbildung 8.10). Eine Ursache könnte die Anisotropie des Formfaktors bei der Streuung an den Molekülatomen sowohl für Vorwärtsstreuung (bei Doppelstreuung an Substrat und Adsorbat) als auch für Rückwärtsstreuung (bei Einfachstreuung) sein. Gleichzeitig ist die Intensität bei Mehrfachstreuung geringer, da der bei LEED detektierte Anteil elastisch gestreuter Elektronen abnimmt.

Die Ursache der Verzerrungen der LEED-Beugungsbilder bei den Alanin-Phasen IV und IVa ist bisher nicht geklärt. Als mögliche Erklärungen wurde die Rekonstruktion der Substratoberfläche $[210]$ oder eine langreichweitige Periodizität, bei der eine lokale $p(3 \times 2)$ -Anordnung die Intensität einzelner, versetzter

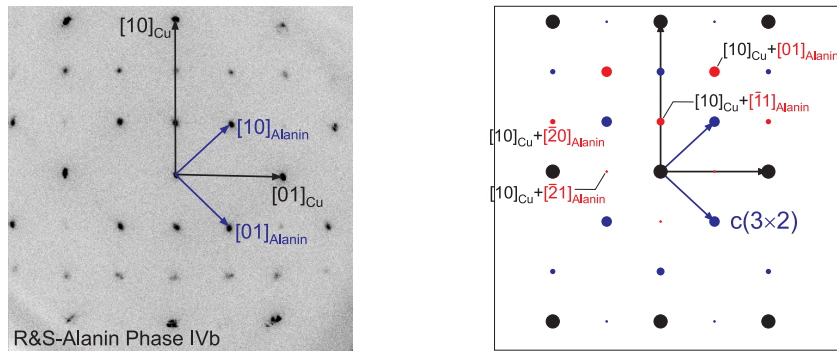


Abbildung 8.10: LEED-Bild für racemisches Alanin sowie schematische Darstellung der Entstehung der Überstrukturspots durch Mehrfachstreuung an Substrat und Adsorbat.

Spots erhöht [213, 215], angeführt. Unter Annahme einer zentrierten Einheitszelle lassen sich die Versetzungen der LEED-Spots sehr einfach erklären. Die Größe der Überstruktureinheitszelle ist in $[10]_{\text{Cu}}$ -Richtung ($[\bar{1}10]$) um etwa 6% vergrößert. Dies führt dazu, dass im LEED-Beugungsbild die $[\frac{2}{3}n]_{\text{Cu}}$ -Spots nach unten und die durch Doppelstreuung entstehenden $[\frac{1}{3}n]_{\text{Cu}}$ -Spots nach oben verschoben sind (Abbildung 8.11). Entsprechendes gilt für die $[\frac{1}{3}n + \frac{1}{2}]_{\text{Cu}}$ - und $[\frac{2}{3}n + \frac{1}{2}]_{\text{Cu}}$ -Positionen. Aus den Spotpositionen in $[10]_{\text{Cu}}$ -Richtung in den LEED-Bildern mehrerer Messungen wurde für enantiopures Alanin Phase IV eine Einheitszellengröße von $c((3,18 \pm 0,03) \times 2)$ bestimmt. Bei racemischem Alanin kann durch steigende Ausheiltemperaturen ein kontinuierlicher Übergang von der unverzerrten Phase IVb zur verzerrten Phase IVa erzielt werden. Bei einer maximalen Ausheiltemperatur von $T_a = 170^\circ\text{C}$ ergab sich eine Größe von $c((3,15 \pm 0,06) \times 2)$.

Die Vergrößerung der Einheitszelle in einer Richtung kann auch bei der Beugung schneller Atom beobachtet werden. Sowohl für die $[01]_{\text{Cu}}$ als auch die $[10]_{\text{Alanin}}$

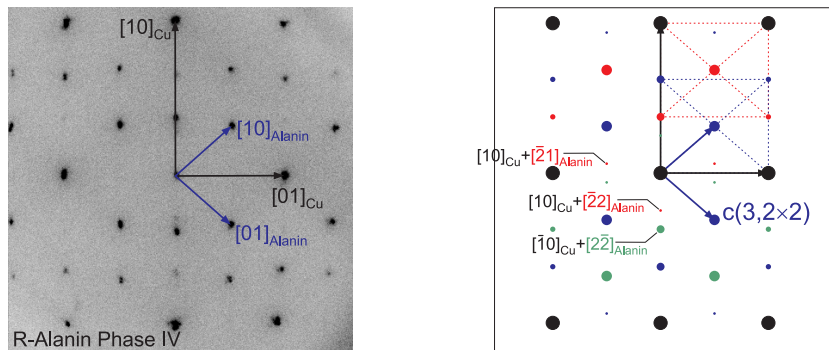


Abbildung 8.11: LEED-Bild für enantiopures R-Alanin sowie schematische Darstellung der Entstehung der Überstrukturspots durch Mehrfachstreuung an Substrat und Adsorbat.

Streurichtung erhöht sich die ermittelte Symmetriebreite für die Phasen IV und IVa im Vergleich zur nicht vergrößerten $c(3 \times 2)$ -Phase IVb. Während für $[1\ 0]_{\text{Alanin}}$ die FAD-Werte mit den LEED-Werten übereinstimmen, wurden für die $[0\ 1]_{\text{Cu}}$ -Streurichtung jedoch systematisch zu hohe Symmetriebreiten ermittelt. Dies gilt auch für $[1\ 0]_{\text{Cu}}$. Die Ursache dafür ist nicht klar. Eine mögliche Begründung könnten Abweichungen von der zentrierten Symmetrie der Einheitszelle sein. Befinden sich die für die Atomstreuung relevanten Methylgruppen nicht auf den Eckpunkten der zentrierten Einheitszelle, sondern sind entlang der $[1\ 0]_{\text{Alanin}}$ -Richtung gegeneinander verschoben, so ergibt sich für diese Richtung der korrekte Wert der Einheitszellenbreite. Für die $[1\ 0]_{\text{Cu}}$ - und $[0\ 1]_{\text{Cu}}$ -Richtungen existieren dann jedoch zwei unterschiedlich breite Kanäle, die die Ursache für die Abweichungen sein könnten.

Die mittels FAD ermittelten Symmetrieabstände sprechen eindeutig für eine zentrierte Einheitszelle zumindest für die Position der Methylgruppe. Auch die LEED-Bilder liefern eindeutige Hinweise auf eine zentrierte Einheitszelle, da dies eine einfache Erklärung der beobachteten versetzten LEED-Spots durch eine vergrößerte Einheitszelle ermöglicht. Die nur durch Mehrfachstreuung erklärbaren $(1\ 0)_{\text{Cu}} + (\bar{2}\ 2)_{\text{Alanin}}$ und $(1\ 0)_{\text{Cu}} + (\bar{2}\ 1)_{\text{Alanin}}$ LEED-Spots sind auch in $[206, 210]$ schwach erkennbar. Bei genauerer Betrachtung der LEED-Bilder in $[206]$ sind für die unverzerrte Phase IVb die $(0\ n+1/2)$ -LEED-Spots sehr schwach vorhanden. Dies spricht ebenfalls klar gegen die Existenz von Gleitspiegelebenen.

Die Gleitspiegelsymmetrie kann nur für das Racemat vollständig erfüllt sein, da für das Enantiomer die Chiralität nicht durch Spiegelung geändert werden kann. Auch eine zentrierte Einheitszelle kann nur für Teile der adsorbierten Moleküle oder das Substrat gelten, da für das Racemat keine Fortsetzung der zentrierten Einheitszelle mit nur einem Enantiomer möglich ist. Eine lokale Entmischung kann ausgeschlossen werden, da dies energetisch unwahrscheinlich ist $[211]$ und nicht die unterschiedlichen temperaturabhängigen Phasen erklären würde. Bei FAD beschränkt sich die Informationstiefe auf die Methylgruppen, für die eine zentrierte Einheitszelle auch für das Racemat möglich ist. Welche Atome als Streuzentren zu den LEED-Reflexen führen, ist unklar $[203, 210]$. Zur Erklärung der (scheinbar) beobachteten Gleitspiegelsymmetrie wurden dafür die O- und N-Atome bzw. der durch sie erzeugte chirale Fußabdruck vermutet $[206, 210\text{--}212]$.

8.4 Strukturbestimmung

Ionenstrahltriangulationsmessungen an der mit Alanin bedeckten Oberfläche zeigten nur Einbrüche des Signals niedriger Elektronenzahlen für Streuung entlang der niedrig indizierten Richtungen des Cu(110)-Substrats. Das Wechselwirkungspotential der Alanin-Moleküle und der Projektile (25 keV H-Atome) scheint so gering zu sein, dass die Streuung im Wesentlichen durch die Substratatome bestimmt ist. Bei einer reduzierten Projektilenergie von $E = 5\text{ keV}$ konnten keine IST-Kurven gemessen werden, da hier die Zahl detektierter Elektronen zu gering

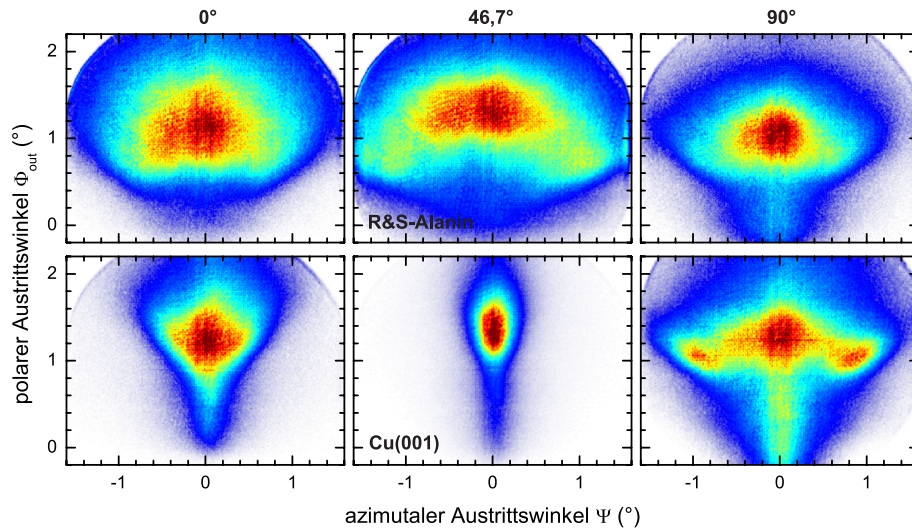


Abbildung 8.12: Streuverteilungen für die Streuung von 2 keV He-Atomen an der mit R&S-Alanin bedeckten (oben) sowie sauberen Cu(110)-Oberfläche (unten).

war und das Maximum der Elektronenanzahlverteilung nicht mehr aufgenommen werden konnte.

In der oberen Reihe der Abbildung 8.12 sind die Intensitätsverteilungen gestreuter 2 keV He-Atome an der $c(3 \times 2)$ -Alanin-Überstruktur gezeigt. Die Aufstreuung ist auch hier sehr groß, aber für drei verschiedene Oberflächenrichtungen sind Regenbogenverteilungen zu erkennen. Die Streuverteilungen der anderen Alaninphasen sind ähnlich, aber eine Intensitätsüberhöhung am Regenbogenwinkel ist für keine Richtung sichtbar. Die Winkelverteilungen für die Streuung an der sauberen Cu(110)-Oberfläche (untere Reihe Abbildung 8.12) sind wesentlich definierter. Während bei Streuung entlang der 46,7°-Richtung für Alanin ein breiter Oberflächenkanal existieren muss, entspricht das Streubild für Cu(110) einer random-Streuverteilung.

In Abbildung 8.13 sind die Streuverteilungs-Triangulationskurven für die Cu(110)-Oberfläche sowie für verschiedene Alaninadsorbatphasen dargestellt. Für die saubere Oberfläche ergeben sich Einbrüche des spekulär reflektierten Anteils entlang der niedrig indizierten Richtungen einer (110)-Oberfläche. Bei adsorbiertem Alanin in der Phase III sind die Richtungen axialer Ketten der Oberflächenatome vollständig verändert. Diese Phase wird hier jedoch nicht näher untersucht. Ausheilen der Probe bei höheren Temperaturen führt zu einem Übergang zur Phase IV mit wieder deutlich geänderten Richtungen der Oberflächenkanäle. Die Triangulationskurven für enantiopures R- und S-Alanin sind nahezu identisch, was die Nichtchiralität dieser Phase bestätigt. Auch die Kurven für racemisches Alanin sind dazu sehr ähnlich, wobei für die Phase IVb eine Verschiebung des starken Einbruchs bei etwa 48° um circa 1,5° auffällt.

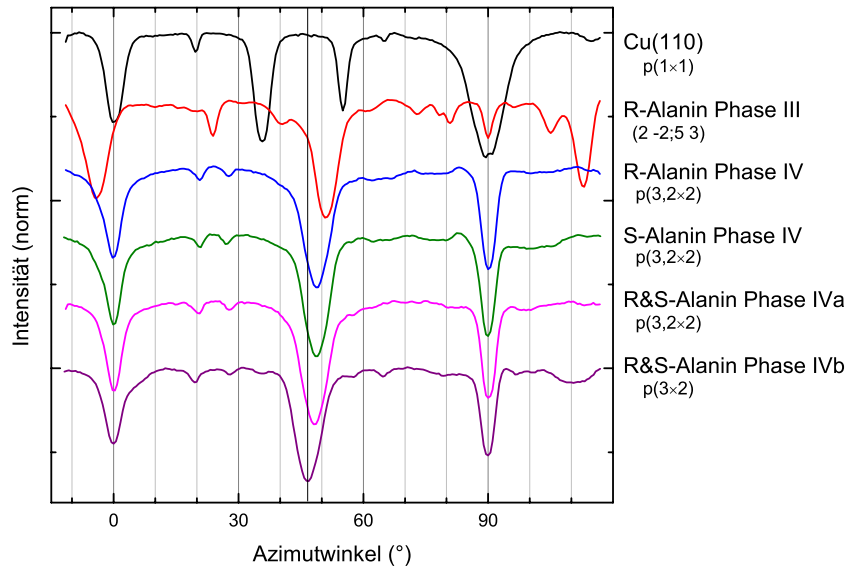


Abbildung 8.13: Streuverteilungs-Triangulationskurven (He-Atome $E = 2 \text{ keV}$, $\Phi_{\text{in}} = 1,0^\circ$) an der sauberen Cu(110)-Oberfläche sowie verschiedenen Alaninadsorbatstrukturen.

Die Ergebnisse der Streuverteilungs-Triangulationsmessungen bestätigen vollständig die bisher gemachten Annahmen zur Einheitszellengröße der Alaninüberstrukturen. Die Richtung des stärksten Einbruchs bei etwa 48° entspricht der Diagonalen der (3×2) -Einheitszelle. Dies spricht für ein zentrierte Einheitszelle, da die größten Oberflächenkanäle in der Regel entlang der Basisvektoren der Überstruktur ($[10]_{\text{Alanin}}$ und $[01]_{\text{Alanin}}$) zu finden sind. Auch die Vergrößerung der Einheitszelle kann eindeutig nachgewiesen werden. Bei einer $c(3 \times 2)$ -Einheitszelle beträgt die Richtung des $[10]_{\text{Alanin}}$ -Kanals $46,7^\circ$, bei einer $c(3,18 \times 2)$ -Einheitszelle für enantiopures Alanin $48,3^\circ$.

Zur Überprüfung der Atompositionen innerhalb der Einheitszelle wurden für die Modelle der Abbildungen 8.2 und 8.3 Trajektorienimulationen durchgeführt (Abbildung 8.14). Die Hauptrichtungen werden wiedergegeben, wobei für enantiopures Alanin eine leichte Verschiebung der Kanal-Richtungen auftritt, da die Modelle auch hier eine $p(3 \times 2)$ -Einheitszelle besitzen. Eine Simulation mit entsprechend gestreckter Einheitszelle führte zu identischen Peakhöhen. Auf eine ebenfalls mögliche Reskalierung der Azimutwinkel wurde verzichtet, da die Richtungen eindeutig zugeordnet werden können.

Wichtigstes Unterscheidungsmerkmal der Modelle sind die Oberflächenkanäle bei etwa 20° und 29° . Die Modelle rR, Rr, rs, Rs, sr und sR können ausgeschlossen werden, da ein großer Einbruch der Spekularintensität bei 29° in der Messung nicht beobachtet wird. Zu den verbliebenen Modellen rr und RR für enantiopures Alanin sowie RS und SR für racemisches Alanin kann angesichts der Verwendung des OCB-Potentials für die Simulation und sehr vereinfachender Annahmen zur

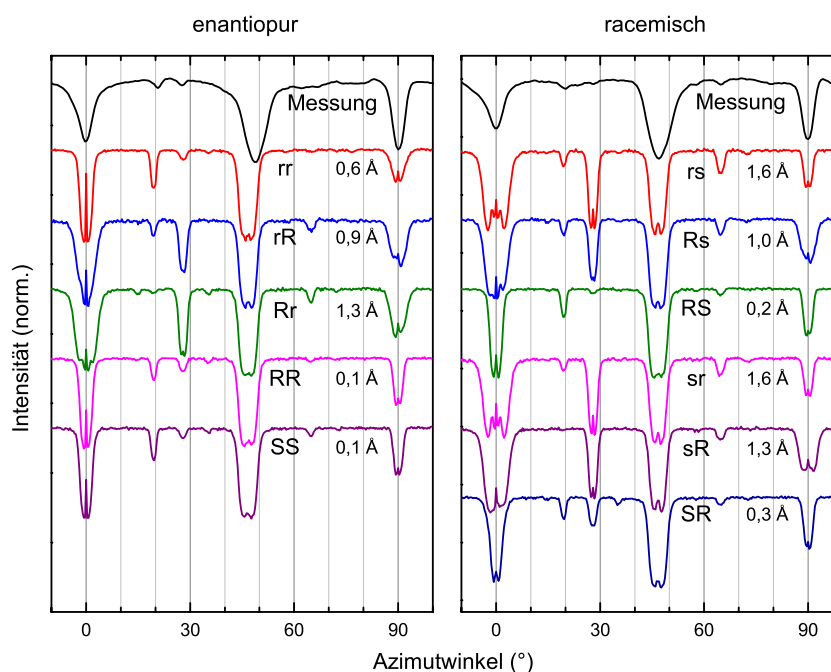


Abbildung 8.14: Simulierte Streuverteilungs-Triangulationskurven im Vergleich mit der Messung für die in [215] untersuchten Strukturmodelle sowie des Modells SS, das sich durch Spiegelung der Einheitszelle des Modells RR ergibt. Die Werte geben die Abweichung der Position der Methylgruppen von einer zentrierten Einheitszelle an (siehe Text).

Auslenkung der Molekülatome durch thermische Schwingungen keine eindeutige Aussage getroffen werden. Auch eine Koexistenz der jeweiligen Anordnungen ist möglich.

Die Streuung der He-Atome ist fast ausschließlich durch die Atome der Methylgruppe bestimmt (siehe Abbildung 8.2 rechts). In Abbildung 8.14 ist für die verschiedenen Modelle der Abstand der um den Basisvektor der zentrierten Einheitszelle verschobenen Position einer Methylgruppe der Einheitszelle zur anderen Methylgruppe eingetragen. Es zeigt sich, dass die Übereinstimmung von Experiment und Simulation im Wesentlichen durch die Abweichung der Position der Methylgruppen von der zentrierten Einheitszelle bestimmt ist. Der geringste Abstand ergibt sich für das Modell RR, für das die zentrierte Einheitszelle in Abbildung 8.2 eingezeichnet ist. Für racemisches Alanin gilt dies für das Modell RS.

Das wesentliche Ergebnis der Triangulationsmessungen ist die Anordnung der Methylgruppen auf den Eckplätzen einer zentrierten Einheitszelle. Da diese den Streuprozess fast ausschließlich bestimmen, ist eine Aussage über die tieferliegenden Teile der Moleküle nicht möglich. Insbesondere kann nicht zwischen verschiedenen Adsorptionsplätzen unterschieden werden.

Die Adsorption von zwei Alaninmolekülen innerhalb einer $p(3 \times 2)$ -Einheitszelle, wobei sich jeweils zwei Sauerstoff- und ein Stickstoffatom auf nahezu on-top Po-

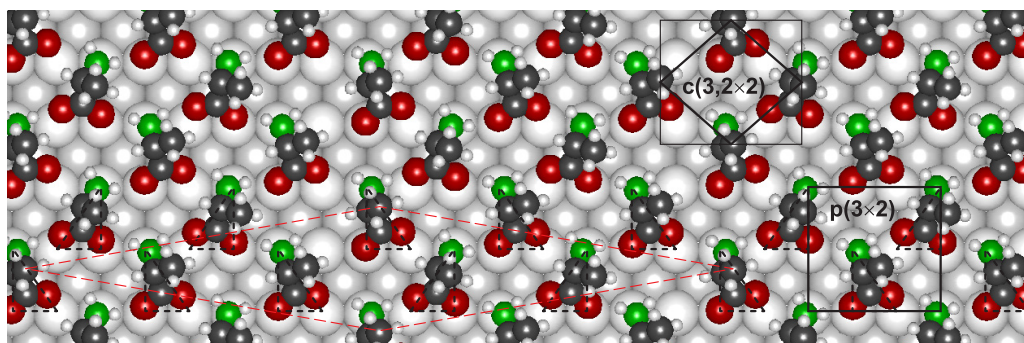


Abbildung 8.15: Modell für enantiopures R-Alanin mit reduzierter Bedeckung und Wechsel der chiralen Fußabdruckfolge. Lokal sind die Moleküle in einer $p(3 \times 2)$ -Einheitszelle adsorbiert. Für die Methylgruppen ergibt sich eine Anordnung mit einer gestreckten Einheitszelle $c(3,2 \times 2)$.

sitionen über den Kupfersubstratatomten befinden, erfordert zwei verschiedene Ausrichtungen der Moleküle [210–212]. Diese beiden chiralen Fußabdrücke wurden auch als Erklärung für die beobachtete Gleitspiegelsymmetrie herangezogen, die für Enantiomere eigentlich nicht möglich ist. Durch den Nachweis einer gestreckten $c(3,18 \times 2)$ -Einheitszelle für die Enantiomere und damit die Inkommensurabilität von Überstruktur und Substrat würden auch von on-top abweichende Positionen wie z.B. Brückenplätze in Frage kommen. In [215] wurde jedoch gezeigt, dass auch bei einer reduzierten Bedeckung⁵ $\Theta = 3/10$ anstatt $\Theta = 1/3$ bei $p(3 \times 2)$ bzw. $\Theta = 1/3,18$ bei $p(3,18 \times 2)$ on-top Positionen energetisch am günstigsten sind und sich damit zwei Fußabdrücke ergeben. Dies ist auch das Ergebnis von PhD-Messungen [212], die ausschließlich auf die relative Position der Cu- und N- bzw. O-Atome sensitiv sind.

Die Beibehaltung der bevorzugten Adsorptionsplätze trotz gestreckter Einheitszelle kann durch eine starke Rekonstruktion der obersten Substratatomlage erklärt werden. Wahrscheinlicher ist jedoch der Ansatz einer nicht vollständig periodischen Anordnung, der in ähnlicher Form von Blanco-Rey *et al.* [215] diskutiert wurde. Die Moleküle sind lokal in einer $p(3 \times 2)$ -Einheitszelle adsorbiert. Nach etwa fünf Alaninmolekülen in $[10]_{\text{Cu}}$ Richtung gibt es einen Sprung in der Folge der chiralen Fußabdrücke und damit eine reduzierte Bedeckung von $\Theta = 5/16$. Durch verschiedene Ausrichtungen der Methylgruppe zum Rest des Moleküls (entsprechend der beiden Modifikationen r und R) kann eine Verteilung der Methylgruppen in einer $c(3,2 \times 2)$ -Einheitszelle erzielt werden. Abbildung 8.15 illustriert dieses Modell, wobei die Atompositionen der einzelnen Molekülmodifikationen aus den $p(3 \times 2)$ -Modellen übernommen wurde.

Auf die Simulation für eine solche Überstruktur wurde verzichtet, da bereits gezeigt wurde, dass durch eine Anordnung der Methylgruppen auf den Eckplätzen einer zentrierten Einheitszelle die gemessene Streuverteilungs-Triangulationkurve

⁵ Anzahl der Moleküle pro Einheitszelle des Substrats.

reproduziert werden kann. Somit ist das Modell vollständig mit den durchgeführten Messungen der Beugung schneller Atome und der Streuverteilungs-Triangulation im Einklang. Die Streuzentren, die zu den beobachteten LEED-Spots einer zentrierten Einheitszelle führen, wären dann die Kohlenstoffatome der Methylgruppen. Die anderen Atome würden aufgrund der fehlenden Ordnung (wegen unterschiedlicher Fußabdrücke und Modifikationen benachbarter Moleküle) nur zum Untergrund in den LEED-Bildern beitragen.

Bei dem Racemat von R- und S-Alanin kann für die Phase IVa mit versetzten Positionen der LEED-Spots ein ähnliches Modell erstellt werden. Für die Phase IVb mit $p(3 \times 2)$ -Einheitszelle sind Anordnungen entsprechend der Modelle RS oder SR anzunehmen. Da diese Modelle eine tatsächliche Gleitspiegelsymmetrie besitzen, kann das LEED-Bild als eine Kombination aus $pg(3 \times 2)$ und $c(3 \times 2)$ angesehen werden.

8.5 Zusammenfassung

Die Aminosäure Alanin wurde auf einer Cu(110)-Oberfläche aufgedampft und die Atompositionen geordneter Überstrukturen bestimmt. Es wurde gezeigt, dass die Methode der Beugung schneller Atome auch auf adsorbierte, organische Moleküle angewendet werden kann.

Während des Wachstums wurde die Intensität spekulär gestreuter Atome aufgezeichnet. Dies erlaubte eine in-situ Kontrolle der Bedeckung der Oberfläche. Die Ausbildung eines Maximums bei einer Bedeckung von einer Moleküllage ermöglichte die Eichung der Verdampferaten der beiden chiralen Sorten des Alanin und damit die Herstellung von Schichten racemischen Alanins. Bei unterschiedlichen Ausheiltemperaturen bildeten sich verschiedene, in der Literatur beschriebene Überstrukturphasen aus.

Für drei verschiedene Phasen mit (3×2) -Überstruktur wurden Beugungsmessungen mit schnellen Atomen sowie Streuverteilungs-Triangulationsmessungen durchgeführt. Die auf diese Weise untersuchten obersten Atome sind in einer zentrierten Einheitszelle $c(3 \times 2)$ angeordnet. Auch die LEED-Bilder lassen sich im Gegensatz zu der bisher angenommenen Gleitspiegelsymmetrie vollständig durch eine solche Einheitszelle beschreiben. Die bisher nicht vollständig verstandenen Versetzungen einzelner LEED-Spots können durch eine in einer Richtung vergrößerten Einheitszelle $c(3,2 \times 2)$ und Mehrfachstreuung erklärt werden.

Durch die Simulation von Triangulationskurven konnten einige diskutierte Strukturmodelle ausgeschlossen und die Anordnung der Methylgruppen in einer zentrierten Einheitszelle bestimmt werden. Für enantiopures Alanin wurde ein Strukturmodell aufgestellt, das sowohl die gestreckte Einheitszelle $c(3,2 \times 2)$ an der Oberfläche als auch die bevorzugten Adsorptionsplätze der Alaninmoleküle erfüllt.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Bestimmung der Struktur ultradünner Schichten auf atomar ebenen Festkörperoberflächen. Dabei kamen verschiedene Methoden der streifenden Streuung von Atomen und Molekülen zum Einsatz. Atome mit kinetischen Energien im keV-Bereich werden unter flachem Einfallswinkel von $\Phi_{\text{in}} \sim 1^\circ$ an der Oberfläche gestreut. Durch die geringe Energie der Bewegung senkrecht zur Oberfläche $E_\perp \sim 1 \text{ eV}$ ist eine hohe Oberflächensensitivität sichergestellt. Gleichzeitig ermöglicht die Verwendung relativ hoher Projektilenergien eine sehr effiziente Detektion der Teilchen. Dies erlaubt sehr geringe Teilchenraten, sodass eine Schädigung oder Modifikation der Oberfläche ausgeschlossen ist. Entlang niedrig indizierter Kristallrichtungen werden die Projektile an dichtgepackten Atomketten geführt (axiale Oberflächengitterführung) und es kommt zu einer seitlichen Ablenkung mit einem maximalen Streuwinkel (Regenbogenwinkel). Der Nachweis der Teilchen erfolgt durch einen ortsauflösenden Detektor. Die resultierenden Intensitätsverteilungen geben Aufschluss über das Wechselwirkungspotential und die Atomanordnung an der Oberfläche. Bei leichten Atomen und hinreichend kleinen Projektilenergien werden Beugungserscheinungen beobachtet, die durch Interferenz von Materiewellen erklärt werden können. Dabei ist die De-Broglie-Wellenlänge mit $\lambda_{\text{dB}} \sim 0,003 \text{ \AA}$ mehrere Größenordnungen kleiner als die atomaren Abstände an der Oberfläche. Aufgrund der interferometrischen Natur der Methode der Beugung schneller Atome ermöglicht die Auswertung der Intensität der Beugungsreflexe die Bestimmung von Atompositionen mit hoher Genauigkeit. Eine azimuthale Verdrehung der Probe führt zu Übergängen zwischen axialer und planarer Oberflächengitterführung. Dabei ändern sich die seitliche Ablenkung der Projektile und die Zahl der während des Streuprozesses an der Oberfläche emittierten Elektronen. Dies wird bei den verwendeten Triangulationsmethoden zur Identifikation von Richtungen mit dichtgepackten Atomketten genutzt. Durch Vergleich mit Trajektorienimulationen sind Rückschlüsse auf die Atompositionen der obersten Lage möglich.

Experimentelle Methoden

Aus den Messergebnissen für die untersuchten Systeme konnten auch Informationen für ein tieferes Verständnis der Methoden selbst abgeleitet werden. Einige der Ergebnisse wurden in Kapitel 3 und Abschnitt 5.4 vorgestellt und werden im Folgenden zusammengefasst.

Bei der Methode der Beugung schneller Atome (FAD) wurden die Positionen, die Intensitäten und die Breiten der Beugungsreflexe untersucht und theoretisch beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass aus der Bestimmung des Beugungslinienabstandes nicht nur die Größe der Einheitszelle, sondern auch eventuell vorhandene Symmetrieelemente bestimmt werden können. Wie bei anderen Beugungsmethoden ergeben sich die Positionen der Beugungsreflexe aus der Ewald-Konstruktion. Entgegen der bisherigen Annahme existiert auch für die schnelle Parallelbewegung der Projektile eine Interferenzbedingung mit einer sehr hohen Kohärenzlänge von mehreren 100 Å. Dies erlaubt prinzipiell die Auflösung sehr großer Einheitszellen. An zwei Sauerstoffadsorbatstrukturen auf einer Mo(112)-Oberfläche wurde demonstriert, dass nicht nur ein ausgedehntes periodisches Gitter, sondern auch ein isoliertes Paar zweier Atomketten der Ursprung von Beugungsphänomenen sein kann. Analog zum Young'schen Doppelspaltexperiment können sie durch Interferenz für zwei mögliche Pfade erklärt werden. Eine entsprechende theoretische Beschreibung reproduzierte die Messdaten vollständig. Aus der Periodizität der zusätzlichen Intensitätsmodulation wurde auf den Abstand der beiden Atomketten geschlossen und basierend darauf ein Strukturmodell erstellt.

Die Intensität der Beugungsreflexe kann semiklassisch durch Trajektorien-simulationen und Interferenz von Materiewellen für verschiedene Wege beschrieben werden. Dies gilt auch für komplexe Potentialverläufe vor der Oberfläche mit mehr als zwei Beiträgen innerhalb der Einheitszelle. Es zeigte sich, dass beim System SiO₂/Mo(112) DFT-Potentiale für eine korrekte Wiedergabe der Beugungsintensitäten notwendig sind. Bei Vorliegen eines solchen Wechselwirkungspotentials ist die Bestimmung der vertikalen Positionen der obersten Atome auf etwa 0,02 Å genau möglich.

Auch die Form und Breite der Beugungslinien wurde umfassend untersucht. Bei der Streuung von He-Atomen wurde eine Abhängigkeit der vollen Halbwertsbreite $\omega \propto E^\alpha \sin^2 \Phi_{\text{in}}$ ermittelt, wobei $\alpha = 0,25 - 0,5$ abhängig vom untersuchten System ist. Die Beugungsreflexe bei der Streuung von H-Atomen und H₂-Molekülen können durch ein Debye-Modell beschrieben werden. Dies ist nicht der Fall bei der Streuung von He-Atomen, da es im relevanten Energiebereich keinen breiten, inkohärenten Untergrund gibt. Auch eine abstandsabhängige Korrelation der Interferenzbeiträge scheint kein adäquates Modell für die Beschreibung der Verbreiterung der Beugungslinien zu sein. Zum einen werden die theoretisch vorhergesagten Abhängigkeiten der Breite von der Temperatur, dem Einfallswinkel und der Energie nicht beobachtet, zum anderen tritt eine für dieses Modell zu erwartende Verschiebung von Beugungslinien nicht auf.

Bei der Methode der Ionenstrahltriangulation (IST) konnte durch Messungen mit verschiedenen Einfallswinkeln eine lagenweise Bestimmung der lateralen Positionen der obersten Atome demonstriert werden. Insgesamt ist die Informationstiefe auf etwa 1 Å beschränkt. Die Beschreibung der Elektronenemission bei der Simulation von IST-Kurven wurde weiterentwickelt und die Schwierigkeit bei der Ermittlung möglichst allgemein gültiger Parameter diskutiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Form der Triangulation entwickelt. Während der schrittweisen azimuthalen Verdrehung der Probe werden He-Atome streifend gestreut und Streuverteilungen aufgenommen. Durch die Selektion des spekulär reflektierten Anteils kann eine Intensitätskurve in Abhängigkeit des azimuthalen Winkels erstellt werden. Sie weist Einbrüche bei Oberflächenrichtungen auf, für die axiale Gitterführung und damit eine seitliche Aufstreuung vorliegt. Die Reduktion auf eine Triangulationskurve hat den Vorteil, dass durch Vergleich mit einer simulierten Kurve eine schnelle Überprüfung eines Modells für sämtliche Streurichtungen gleichzeitig möglich ist. Da es nur auf die Position und die relative Breite von Kanälen ankommt, spielt der genaue Regenbogenwinkel keine Rolle. Auch die Anforderungen an das Wechselwirkungspotential sind gering, weil es sich auf die Korrugation und damit den Regenbogenwinkel für alle Kanäle gleichermaßen auswirkt. Auch bei Systemen mit einer relativ großen Aufstreuung der Teilchen wie bei Alanin/Cu(110) ist eine quantitative Strukturbestimmung möglich. Am System Fe_xO_y wurde eine interessante und noch weiter zu untersuchende Verbindung der Streuverteilungs-Triangulation zum Gitter des reziproken Raumes aufgezeigt.

Erstmalig wurde auch die Ausbildung von Adsorbatstrukturen durch streifende Streuung schneller Atome *in-situ* untersucht. Die Spekularintensität gestreuter He-Atome zeigte während der Adsorption von Sauerstoff auf Mo(112) Maxima bei gut geordneten Oberflächenstrukturen. Damit konnten die optimalen Sauerstoffdosierungen für die individuellen Überstrukturen bestimmt werden. Bei der Präparation von Alaninstrukturen auf Cu(110) konnte auf diese Weise die Ausbildung einer geschlossenen Lage verfolgt und damit die Aufdampftrate ermittelt werden. Wird mit Projektilenergien unter 2 keV entlang niedrigindizierter Oberflächenrichtungen gestreut, ist auch die Aufnahme von Beugungsbildern möglich. Aus dem beobachteten Beugungslinienabstand konnte für O/Mo(112) analog zu RHEED auf die Einheitszellengröße der sich je nach Bedeckung ausbildenden Überstrukturen geschlossen werden. Dies könnte insbesondere für Systeme interessant sein, bei denen der Beschuss mit Elektronen Veränderungen der Atomanordnung oder die Schädigung adsorbierter Moleküle hervorruft.

SiO₂/Mo(112)

Die atomare Struktur einer 1 ML dicken SiO₂-Schicht auf Mo(112) wurde mittels klassischer Regenbogenstreuung, IST und FAD untersucht. Ziel war die experimentelle Überprüfung zweier sehr verschiedener, in der Literatur kontrovers diskutierter Modelle. Die Präparation der Schicht erfolgte ähnlich vorhandener Rezepte durch Aufdampfen von 1,2 ML Silizium auf einer sauerstoffbedeckten Molybdän-Oberfläche in Sauerstoffatmosphäre und anschließendem Ausheilen bei hohen Temperaturen im Vakuum. Durch klassische Regenbogenstreuung am resultierenden Film mit $c(2 \times 2)$ -Einheitszelle konnte durch Vergleich mit Trajektorienimulationen eindeutig zwischen beiden Modellen unterschieden werden. Während das „2D-network“-Modell zu einer guten Übereinstimmung von Experiment

und Simulation führte, wurde das „SiO₄-cluster“-Modell aufgrund deutlicher Diskrepanzen ausgeschlossen. Dies gilt auch für die Simulationen zu den Messungen mittels Ionenstrahltriangulation. Durch Variation des Einfallswinkels konnten unterschiedliche Tiefenbereiche der Oberfläche untersucht werden. Charakteristische Einbrüche bei bestimmten azimuthalen Richtungen in den einzelnen Triangulationskurven wurden uneindeutig den verschiedenen oberen Atomlagen im network-Modell zugeordnet. Erstmalig wurde die Methode der Beugung schneller Atome an einer ultradünnen, kristallinen Schicht angewendet. Aus dem Abstand der Beugungslinien für Streuung entlang verschiedener Oberflächenrichtungen wurde eine $c(2 \times 2)$ -Einheitszelle abgeleitet. Die Simulation der Intensitäten der einzelnen Beugungsordnungen auf der Basis eines DFT-Potentials bestätigten die Atomanordnung für das network-Modell und stehen im klaren Widerspruch zum cluster-Modell.

O/Mo(112)

Die Adsorption von Sauerstoff auf einer Mo(112)-Oberfläche führt bei Proben-temperaturen über 800 K zur Ausbildung verschiedener, meist sehr gut geordneter Überstrukturen. Die Struktur der Oberfläche ist dabei nur von der Bedeckung Θ_{O} , also der Zahl der O-Atome pro Substrateinheitszelle, abhängig. Sie kann sowohl durch eine unterschiedliche Dosis an O₂ als auch durch Desorption schwächer gebundener Sauerstoffatome beim Ausheilen der Probe variiert werden. Durch die Beugung schneller Atome konnten die mittels LEED bestimmten Einheitszellengrößen und teilweise vorhandenen Symmetrielemente bestätigt werden. Dabei ist insbesondere die Aufdeckung einer Gleitspiegelsymmetrie bei der $p(2 \times 1)$ -Struktur bedeutend. Für sie wurde bisher $\Theta_{\text{O}} = 0,5$ angenommen und dies als Referenz für die Festlegung der Bedeckung der weiteren Adsorbatstrukturen verwendet. Durch die Gleitspiegelsymmetrie muss die Bedeckung der $pg(2 \times 1)$ -Struktur jedoch $\Theta_{\text{O}} = 1$ betragen.

Aus einer detaillierten Auswertung von Triangulationsmessungen wurden für vier Sauerstoffüberstrukturen Strukturmodelle abgeleitet. Die Sauerstoffatome lagern sich ausschließlich auf Muldenplätzen an. Zwei verschiedene Positionen relativ zu den obersten Molybdänatomen sind möglich. Für die $c(2 \times 4)$ - und die $pg(2 \times 1)$ -Struktur konnte zwischen diesen beiden Adsorptionsplätzen allein aufgrund der Beugung ähnlich zum Doppelspalt unterschieden werden. Für höhere Bedeckungen findet ein kontinuierlicher Übergang von einer $c(4 \times 2)$ - zu einer $p(1 \times 2)$ -Struktur statt. Mit den aufgestellten Strukturmodellen dieser beiden Überstrukturen konnte die schrittweise Ausbildung einer „missing-row“-Rekonstruktion der Mo(112)-Oberfläche aufgezeigt werden. Beim Modell der $c(4 \times 2)$ -Struktur fehlt ein Atom pro Einheitszelle. Die hohe Mobilität der Adsorbat- und Substratome bei hohen Temperaturen ermöglicht die weitere Umordnung bis hin zum Fehlen jeder zweiten Molybdänkette an der Oberfläche bei zunehmender Sauerstoffbedeckung.

Durch Vergleich von Messung und Simulation der Streuverteilungs- und Ionen-

strahltriangulation konnten die Positionen der adsorbierten Sauerstoffatome auf etwa 0,1 Å genau bestimmt werden. Für die $c(2 \times 4)$ -, die $pg(2 \times 1)$ - und die $c(4 \times 2)$ -Struktur wurden dabei völlig neue Strukturmodelle aufgestellt. Bei der $p(1 \times 2)$ -Überstruktur ergaben sich nahezu die gleichen Atompositionen wie in einem Modell von Sierka *et al.* [137].

V₂O₃/Au(111)

Auf einer Au(111)-Oberfläche wurden dünne, kristalline V₂O₃-Schichten präpariert und die Anordnung der obersten Atome mittels Ionenstrahltriangulation untersucht. Aus dem Vergleich von Experiment und Simulation konnte ein in der Literatur beschriebenes Modell mit einer vollständigen Lage von Vanadylgruppen an der Oberfläche ausgeschlossen werden. Für ein weiteres Modell mit einer Sauerstoffterminierung und darunter rekonstruierten Vanadiumschichten konnte durch leichte Modifikation der Sauerstoffatompositionen eine sehr gute Übereinstimmung der simulierten IST-Kurve mit der Messung erzielt werden.

Fe_xO_y/Cu(001)

Ultradünne, kristalline Eisenoxidschichten wurden auf Cu(001) durch schrittweise Deposition und Oxidation von einer Atomlage Eisen erzeugt und mit LEED und streifender Atomstreuung untersucht. Die Inkommensurabilität der hexagonalen Einheitszelle der Oxidschicht und der quadratischen Einheitszelle des Cu-Substrats führte zu komplexen LEED-Bildern, die nur durch Mehrfachstreuung erklärt werden können. Durch die Beugung schneller Atome konnte die Einheitszellengröße der obersten Lage bestimmt werden. Bei geringen Bedeckungen liegen FeO(111)-Inseln vor, die sich zu geschlossenen Lagen verbinden und sich ab vier iterativ aufgedampften und oxidierten Lagen Eisen zunehmend in Fe₃O₄ umwandeln. Ab einer oxidierten Fe-Menge von 12 ML wurden ausschließlich die LEED-Reflexe einer Fe₃O₄-Schicht beobachtet. Durch weiteres Wachstum konnte die Dicke des Films mit hoher kristalliner Ordnung erhöht werden. Wird die Sauerstoff-Dosis pro Fe-Lage verringert, ergeben sich an der Oberfläche dünne FeO-Schichten, die wieder zu Fe₃O₄ oxidiert werden können.

Alanin/Cu(110)

Die chirale Aminosäure Alanin wurde auf einer Cu(110)-Oberfläche aufgedampft und die Atompositionen geordneter Überstrukturen bestimmt. Es wurde gezeigt, dass die Methode der Beugung schneller Atome auch auf adsorbierte, organische Moleküle angewendet werden kann. Für reines (enantiopures) R- bzw. S-Alanin und das Gemisch beider Sorten (Racemat) bilden sich bei unterschiedlichen Ausheiltemperaturen verschiedene, in der Literatur beschriebene Überstrukturphasen aus. Für drei verschiedene Phasen mit (3×2) -Einheitszelle wurden Beugungsmessungen mit schnellen Atomen sowie Streuverteilungs-Triangulationsmessungen durchgeführt. Die dabei untersuchten obersten Atome sind in einer zentrierten

Einheitszelle $c(3 \times 2)$ angeordnet. Auch die LEED-Bilder lassen sich im Gegensatz zu der bisher angenommen Gleitspiegelsymmetrie vollständig durch eine solche Einheitszelle beschreiben. Die bisher nicht verstandenen Versetzungen einzelner LEED-Spots konnten durch eine in einer Richtung vergrößerten Einheitszelle $c(3,2 \times 2)$ und Mehrfachstreuung erklärt werden. Durch die Simulation von Triangulationskurven konnten einige diskutierte Strukturmodelle ausgeschlossen und die Anordnung der Methylgruppen in einer zentrierten Einheitszelle bestimmt werden. Für enantiopures Alanin wurde ein Strukturmodell aufgestellt, das sowohl die gestreckte Einheitszelle $c(3,2 \times 2)$ an der Oberfläche als auch die bevorzugten Adsorptionsplätze der Alaninmoleküle erfüllt.

Perspektiven

In dieser Arbeit wurden mehrere Methoden der streifenden Atomstreuung für die Bestimmung von Atompositionen eingesetzt. Dabei entwickelte sich eine Vorgehensweise für eine effektive Ermittlung von Oberflächenstrukturen. Unterstützt wurde dies durch eigene, aufwändige Computerprogramme für die Auswertung und grafische Darstellung von Messdaten, die Simulation für die verschiedenen Methoden sowie für eine effektive Suche nach möglichen Modellen.

Ausgangspunkt ist immer die Bestimmung der Größe und der Symmetrie der Einheitszelle. Alternativ zu LEED bietet sich dafür die Beugung schneller Atome an, da hier teilweise auch zusätzliche Periodizitäten innerhalb der Einheitszelle aufgedeckt werden können. Bei komplexen Systemen – also mit vielen Atomen in einer großen Einheitszelle – wird durch sehr geringe Einfallswinkel bei IST-Messungen ausschließlich die oberste Atomlage untersucht. Die resultierenden Kurven weisen häufig einfache Signaturen auf, die Atomanordnungen in einer verkleinerten symmetrischen Einheitszelle entsprechen. Mit zunehmendem Einfallswinkel werden die IST-Kurven komplexer und schrittweise werden Informationen über tiefer liegende Atome gewonnen. Erste Strukturmodelle können durch Simulationen der Streuverteilungen-Triangulation überprüft und optimiert werden. Für diese Methode bestehen die geringsten Ansprüche an das verwendete Wechselwirkungspotential und keine weiteren Annahmen werden benötigt. Die Bestimmung der genauen lateralen Atompositionen kann durch IST-Simulationen und der vertikalen Positionen der obersten Atome durch die Auswertung und Simulation der Intensitäten bei FAD erfolgen.

Da die Informationstiefe der Methoden auf etwa 1 \AA beschränkt ist, können durch die ausschließliche Anwendung der streifenden Atomstreuung nur einfache Adsorbatstrukturen oder (rekonstruierte) Einkristalloberflächen vollständig charakterisiert werden. Für dickere Schichten werden zusätzlich Informationen anderer Methoden benötigt. Der Einsatz mehrerer, komplementärer Methoden bei der quantitativen Strukturbestimmung ist allgemein notwendig.

Aufgrund des relativ komplexen Aufbaus der Messapparatur sind Methoden der streifenden Streuung schneller Atome insbesondere für Systeme interessant, bei denen etablierte Analyseverfahren wie LEED, RHEED, STM oder DFT Schwä-

chen aufweisen. Hierbei sind Aufladungseffekte an Isolatoroberflächen bei Methoden basierend auf elektrischen Ladungsträgern, die Modifikation oder Schädigung von adsorbierten Molekülen oder schwach gebundenen Schichten sowie eine geringere Empfindlichkeit gegenüber leichten Atomen zu nennen. Weiterhin limitiert bei großen Einheitszellen die benötigte Rechenleistung für die theoretische Auswertung der Messdaten oder für DFT-Berechnungen die Einsatzmöglichkeit einiger Methoden. Häufig ergeben sich auch abweichende Ergebnisse bei mehreren Analyseverfahren und die hier beschriebenen Methoden können eine Verifizierung verschiedener Modelle ermöglichen.

Die Anwendbarkeit der Methoden der streifenden Streuung schneller Atome zur Strukturbestimmung wurde für verschiedene Materialklassen – wie Metall-, Halbleiter- oder Isolatoroberflächen, dünne Schichten oder Adsorbate (auch organischer Moleküle) – demonstriert. Eine interessante, zukünftige Herausforderung könnte auch die Untersuchung von adsorbierten Makromolekülen oder Oberflächen von Quasikristallen sein.

Literaturverzeichnis

- [1] VAN HOVE, M. A.: Atomic-scale surface structure determination: comparison of techniques. In: *Surf. Interface Anal.* 28 (1999), S. 36
- [2] WOODRUFF, D. P.: *Modern techniques of surface science*. Cambridge Univ. Press, 1994
- [3] SCHÜTH, F.: Heterogene Katalyse. Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie. In: *Chemie in unserer Zeit* 40 (2006), S. 92
- [4] LANGMUIR, I.: Part II.-„Heterogeneous reactions“. Chemical reactions on surfaces. In: *Trans. Faraday Soc.* 17 (1922), S. 607
- [5] ERTL, G.: Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity (Nobel Lecture). In: *Angew. Chem.* 47 (2008), S. 3524
- [6] HENZLER, M ; GÖPEL, W.: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1994
- [7] WOODRUFF, D.P.: Solved and unsolved problems in surface structure determination. In: *Surf. Sci.* 500 (2002), S. 147
- [8] WOODRUFF, D P.: The structure of surfaces: what do we know and what would we like to know? In: *J. Phys.: Condens. Matter* 22 (2010), S. 084016
- [9] HEINZ, K ; HAMMER, L ; MÜLLER, S: The power of joint application of LEED and DFT in quantitative surface structure determination. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008), S. 304204
- [10] HEINZ, K. ; HAMMER, L.: Combined Application of LEED and STM in Surface Crystallography. In: *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), S. 14579
- [11] WINTER, H.: Collisions of atoms and ions with surfaces under grazing incidence. In: *Phys. Rep.* 367 (2002), S. 387
- [12] FUJII, Y. ; NARUMI, K. ; KIMURA, K. ; MANNAMI, M.-h. ; HASHIMOTO, T. ; OGAWA, K. ; OHTANI, F. ; YOSHIDA, T. ; ASARI, M.: Layer-by-layer growth of GaAs studied by glancing angle scattering of fast ions. In: *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993), S. 2070
- [13] PFANDZELTER, R. ; LANDSKRON, J.: Top surface layer sensitivity in proton-induced Auger electron spectroscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993), S. 1279
- [14] WINTER, H. ; HAGEDORN, H. ; ZIMNY, R. ; NIENHAUS, H. ; KIRSCHNER, J.: Polarized Light Emission after Grazing Ion-Surface Scattering Due to Capture of Spin-Polarized Electrons. In: *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989), S. 296

- [15] PFANDZELTER, R. ; BERNHARD, T. ; WINTER, H.: Ion Beam Triangulation of Ultrathin Mn and CoMn Films Grown on Cu(001). In: *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), S. 036102
- [16] BERNHARD, T ; SEIFERT, J ; WINTER, H: Ion beam triangulation based on electron detection for studies on the structure of 1 ML Mn on Cu(001). In: *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009), S. 134001
- [17] SCHÜLLER, A. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Diffraction of Fast Atomic Projectiles during Grazing Scattering from a LiF(001) Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), S. 016103
- [18] ROUSSEAU, P. ; KHEMLICHE, H. ; BORISOV, A. G. ; RONCIN, P.: Quantum Scattering of Fast Atoms and Molecules on Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), S. 016104
- [19] WINTER, H. ; SCHÜLLER, A.: Fast atom diffraction during grazing scattering from surfaces. In: *Prog. Surf. Sci.* 86 (2011), S. 169
- [20] LIENEMANN, J. ; SCHÜLLER, A. ; BLAUTH, D. ; SEIFERT, J. ; WETHEKAM, S. ; BUSCH, M. ; MAASS, K. ; WINTER, H.: Coherence during Scattering of Fast H Atoms from a LiF(001) Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011), S. 067602
- [21] BUSCH, M. ; LIENEMANN, J. ; SEIFERT, J. ; SCHÜLLER, A. ; WINTER, H.: Decoherence in grazing scattering of fast H and He atoms from a LiF(001) surface. In: *Vacuum* (2012, *in Druck*)
- [22] SEIFERT, J. ; BLAUTH, D. ; WINTER, H.: Evidence for 2D-Network Structure of Monolayer Silica Film on Mo(112). In: *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009), S. 017601
- [23] SEIFERT, J. ; WINTER, H.: Structure of monolayer silica on Mo(112) investigated by rainbow scattering under axial surface channeling. In: *Surf. Sci.* 603 (2009), S. L109
- [24] CHAMBERS, Scott A.: Epitaxial growth and properties of thin film oxides. In: *Surf. Sci. Rep.* 39 (2000), S. 105
- [25] SURNEV, S ; RAMSEY, M.G ; NETZER, F.P: Vanadium oxide surface studies. In: *Prog. Surf. Sci.* 73 (2003), S. 117
- [26] CHEN, M. S. ; GOODMAN, D. W.: Ultrathin, ordered oxide films on metal surfaces. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008), S. 264013
- [27] BÄUMER, M. ; FREUND, H.-J.: Metal deposits on well-ordered oxide films. In: *Prog. Surf. Sci.* 61 (1999), S. 127
- [28] FREUND, H. J. ; BÄUMER, M. ; LIBUDA, J. ; RISSE, T. ; RUPPRECHTER, G. ; SHAIKHUTDINOV, S.: Preparation and characterization of model catalysts: from ultrahigh vacuum to in situ conditions at the atomic dimension. In: *J. Catal.* 216 (2003), S. 223
- [29] GOODMAN, D.W.: Model catalysts: from imagining to imaging a working surface. In: *J. Catal.* 216 (2003), S. 213

- [30] FREUND, H.-J.: Model Systems in Heterogeneous Catalysis: Selectivity Studies at the Atomic Level. In: *Top. Catal.* 48 (2008), S. 137
- [31] FREYSOLDT, C ; RINKE, P ; SCHEFFLER, M: Ultrathin Oxides: Bulk-Oxide-Like Model Surfaces or Unique Films? In: *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007), S. 086101
- [32] SEIFERT, J. ; SCHÜLLER, A. ; WINTER, H. ; WŁODARCZYK, R. ; SAUER, J. ; SIERKA, M.: Diffraction of fast atoms during grazing scattering from the surface of an ultrathin silica film on Mo(112). In: *Phys. Rev. B* 82 (2010), S. 035436
- [33] SEIFERT, J. ; BUSCH, M. ; SCHÜLLER, A. ; BLAUTH, D. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Structure of ultrathin silica films on Mo(112) studied via Classical and Quantum Mechanical Rainbow Scattering of Fast Atoms. In: *Surf. Interface Anal.* 42 (2010), S. 1575
- [34] WINTER, H. ; SEIFERT, J. ; BLAUTH, D. ; BUSCH, M. ; SCHÜLLER, A. ; WETHEKAM, S.: Structure of ultrathin oxide layers on metal surfaces from grazing scattering of fast atoms. In: *Appl. Surf. Sci.* 256 (2009), S. 365
- [35] SEIFERT, J. ; WINTER, H.: Young-Type Interference for Scattering of Fast Helium Atoms from an Oxygen Covered Mo(112) Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012), S. 065503
- [36] SEIFERT, J. ; MEYER, E. ; WINTER, H. ; KUHLENBECK, H.: Surface termination of an ultrathin V_2O_3 -film on Au(111) studied via ion beam triangulation. In: *Surf. Sci.* 606 (2012), S. L41
- [37] BERNHARD, T.: *Untersuchung elektronischer Anregungs- und Beugungseffekte sowie Wachstum, Struktur und magnetischer Eigenschaften ultradünner 3d-Metallfilme auf Cu(001) mittels streifender Ionenstreuung*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2006
- [38] SEIFERT, J.: *Wachstum, Struktur und Magnetismus ultradünner Co/FeMn-Schichten auf Cu(001)*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diplomarbeit, 2007
- [39] WETHEKAM, S.: *Ladungsaustausch schneller Edelgasatome und Fullerene mit Festkörperoberflächen*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2009
- [40] SCHÜLLER, A.: *Quanten-Regenbogenstreuung bei axialer Oberflächen-Gitterführung schneller Atome - Fast Atom Diffraction*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2010
- [41] *Zeichnung bzw. Foto von G. Lindenberg*
- [42] BLAUTH, D.: *Streifende Streuung schneller Atome an Oberflächen von Metalloxid-Kristallen und ultradünnen Filmen*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2010
- [43] AUMAYR, F. ; LAKITS, G. ; WINTER, H.: On the measurement of statistics for particle-induced electron emission from a clean metal surface. In: *Appl. Surf. Sci.* 47 (1991), S. 139
- [44] LEMELL, C. ; STOCKL, J. ; WINTER, HP. ; AUMAYR, F.: A versatile electron detector for studies on ion-surface scattering. In: *Rev. Sci. Instrum.* 70 (1999), S. 1653

- [45] ROENTDEK HANDELS GMBH: *Webseite*. <http://www.roentdek.com/>
- [46] MERTENS, A. ; WINTER, H.: Energy Transfer from Fast Atomic Projectiles to a Crystal Lattice under Channeling Conditions. In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000), S. 2825
- [47] GEMMELL, D. S.: Channeling and related effects in the motion of charged particles through crystals. In: *Rev. Mod. Phys.* 46 (1974), S. 129
- [48] NIEHUS, H. ; HEILAND, W. ; TAGLAUER, E.: Low-energy ion scattering at surfaces. In: *Surf. Sci. Rep.* 17 (1993), S. 213
- [49] MOLIÈRE, G.: Theorie der Streuung schneller geladener Teilchen I. Einzelstreuung am abgeschirmten Coulomb-Feld. In: *Z. Naturforsch. A* 2 (1947), S. 133
- [50] ZIEGLER, J. F. ; BIRSACK, J. P. ; LITTMARK, U.: *The Stopping and Range of Ions in Solids, Vol. 1*. Pergamon Press, New York, 1985
- [51] O'CONNOR, D. J. ; BIRSACK, J. P.: Comparison of theoretical and empirical interatomic potentials. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 15 (1986), S. 14
- [52] FIRSOV, O. B.: Calculation of the interaction potential of atoms. In: *JETP* 7 (1958), S. 308
- [53] SCHÜLLER, A. ; WETHEKAM, S. ; MERTENS, A. ; MAASS, K. ; WINTER, H. ; GÄRTNER, K.: Interatomic potentials from rainbow scattering of keV noble gas atoms under axial surface channeling. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 230 (2005), S. 172
- [54] WINTER, H. ; SCHÜLLER, A.: Rainbow scattering under axial surface channeling. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 232 (2005), S. 165
- [55] SCHÜLLER, A. ; WINTER, H.: Interaction potentials for Na, Al and Ar atoms from rainbow scattering under axial surface channeling from Al(111) and Al(001) surfaces. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 256 (2007), S. 122
- [56] SCHÜLLER, A. ; WINTER, H.: Interatomic potentials between noble gas and Ag atoms from axial surface channeling. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 261 (2007), S. 578
- [57] SCHÜLLER, A. ; WINTER, H.: Supernumerary Rainbows in the Angular Distribution of Scattered Projectiles for Grazing Collisions of Fast Atoms with a LiF(001) Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), S. 097602
- [58] SCHÜLLER, A. ; BUSCH, M. ; SEIFERT, J. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H. ; GÄRTNER, K.: Superstructures of oxygen and sulphur on a Fe(110) surface via fast atom diffraction. In: *Phys. Rev. B* 79 (2009), S. 235425
- [59] SPECHT, U.: *Untersuchung quantenmechanischer Effekte bei der streifenden Streuung schneller Atome an einer KCl(001)-Oberfläche*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diplomarbeit, 2010

- [60] SPECHT, U. ; BUSCH, M. ; SEIFERT, J. ; WINTER, H. ; GÄRTNER, K. ; WŁODARCZYK, R. ; SIERKA, M. ; SAUER, J.: Classical and quantum mechanical rainbow-scattering of fast He atoms from a KCl(001) surface. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 269 (2011), S. 799
- [61] SEIFERT, J. ; SCHÜLLER, A. ; WINTER, H. ; GÄRTNER, K.: Transition from axial to planar surface channeling for fast atom diffraction. In: *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-beam Interactions With Materials and Atoms* 269 (2011), S. 1212
- [62] ESBJERG, N. ; NØRSKOV, J. K.: Dependence of the He-Scattering Potential at Surfaces on the Surface-Electron-Density Profile. In: *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980), S. 807
- [63] NØRSKOV, J. K. ; LANG, N. D.: Effective-medium theory of chemical binding: Application to chemisorption. In: *Phys. Rev. B* 21 (1980), S. 2131
- [64] MANNINEN, M. ; NØRSKOV, J. K. ; PUSKA, M. J. ; UMRIGAR, Cyrus: Repulsive interaction of the helium atom with a metal surface. In: *Phys. Rev. B* 29 (1984), S. 2314
- [65] BARKER, J.A ; GARCÍA, N ; BATRA, I.P ; BAUMBERGER, M: Validity of the Esbjerg-Nørskov approach to potentials for atom-surface scattering using atomic charge densities. In: *Surf. Sci.* 141 (1984), S. L317
- [66] RIEDER, K. H. ; BAUMBERGER, M. ; STOCKER, W.: Surface-charge-density relaxation of Ni(113). In: *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), S. 390
- [67] SCHÜLLER, A. ; BLAUTH, D. ; SEIFERT, J. ; BUSCH, M. ; WINTER, H. ; GÄRTNER, K. ; WŁODARCZYK, R. ; SAUER, J. ; SIERKA, M.: Fast atom diffraction during grazing scattering from a MgO(001) surface. In: *Surf. Sci.* 606 (2012), S. 161
- [68] DANAILOV, D. ; RECHTIEN, J.-H. ; SNOWDON, K.J.: Scattering of energetic beams at glancing incidence from crystal surfaces: a molecular dynamics simulation. In: *Surf. Sci.* 259 (1991), S. 359
- [69] WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Effect of thermal vibrations and their correlations on grazing scattering of atoms from crystal surfaces. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 258 (2007), S. 48
- [70] KLEYN, A. W. ; HORN, T. C. M.: Rainbow scattering from solid surfaces. In: *Phys. Rep.* 199 (1991), S. 191
- [71] SCHÜLLER, A. ; WINTER, H.: Diffraction of fast atoms under axial surface channeling conditions. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 267 (2009), S. 628
- [72] ROUSSEAU, P ; KHEMLICHE, H ; BUNDALESKI, N ; SOULISSE, P ; MOMENI, A ; RONCIN, P: Surface analysis with grazing incidence fast atom diffraction (GIFAD). In: *J. Phys.: Conf. Ser.* 133 (2008), S. 012013
- [73] KHEMLICHE, H. ; ROUSSEAU, P. ; RONCIN, P. ; ETGENS, V. H. ; FINOCCHI, F.: Grazing incidence fast atom diffraction: An innovative approach to surface structure analysis. In: *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009), S. 151901

- [74] BUNDALESKI, N. ; KHEMLICHE, H. ; SOULISSE, P. ; RONCIN, P.: Grazing Incidence Diffraction of keV Helium Atoms on a Ag(110) Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), S. 177601
- [75] BUSCH, M. ; SCHÜLLER, A. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Fast atom diffraction at metal surface. In: *Surf. Sci.* 603 (2009), S. L23
- [76] KHEMLICHE, H. ; BUNDALESKI, N. ; SOULISSE, P. ; RONCIN, P.: Electron excitations in grazing diffraction of fast He on a Ag(110) surface. A tribute to Hannspeter Winter. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 267 (2009), S. 620
- [77] BUNDALESKI, N. ; SOULISSE, P. ; MOMENI, A. ; KHEMLICHE, H. ; RONCIN, P.: Decoherence in fast atom diffraction from surfaces. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 269 (2011), S. 1216
- [78] SCHÜLLER, A. ; BUSCH, M. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Fast Atom Diffraction from Superstructures on a Fe(110) Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), S. 017602
- [79] GRUNDMANN, H.: *Streifende Streuung schneller Atome und Moleküle an sauberen und adsorbatbedeckten Nickel-Oberflächen*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diplomarbeit, 2009
- [80] BROGLIE, L. de: Waves and quanta. In: *Nature* 112 (1923), S. 540
- [81] BUNDALESKI, N. ; KHEMLICHE, H. ; ROUSSEAU, P. ; CASSIMI, A. ; MAUNOURY, L. ; RONCIN, P.: Collisions of ions with insulator surfaces: charging and discharging dynamics. In: *J. Phys.: Conf. Ser.* 133 (2008), S. 012016
- [82] MANSON, J. R. ; KHEMLICHE, Hocine ; RONCIN, Philippe: Theory of grazing incidence diffraction of fast atoms and molecules from surfaces. In: *Phys. Rev. B* 78 (2008), S. 155408
- [83] ENGEL, T. ; RIEDER, K. H.: Structural studies of surfaces with atomic and molecular beam diffraction. In: *Springer Tracts Mod. Phys.* 91 (1982), S. 55
- [84] SCHILDBACH, M. A. ; HAMZA, A. V.: Sapphire (11 $\bar{2}$ 0) surface: Structure and laser-induced desorption of aluminum. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), S. 6197
- [85] BECKER, Th. ; BIRKNER, A. ; WITTE, G. ; WÖLL, Ch.: Microstructure of the α -Al₂O₃(11 $\bar{2}$ 0) surface. In: *Phys. Rev. B* 65 (2002), S. 115401
- [86] HENZLER, M.: LEED studies of surface imperfections. In: *Appl. Surf. Sci.* 11–12 (1982), S. 450
- [87] HENZLER, M.: Measurement of surface defects by low-energy electron diffraction. In: *Appl. Phys. A* 34 (1984), S. 205
- [88] AIGNER, F. ; SIMONOVIC, N. ; SOLLEDER, B. ; WIRTZ, L. ; BURGDÖRFER, J.: Suppression of Decoherence in Fast-Atom Diffraction at Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), S. 253201
- [89] LEE, R. ; FRASER, A.: *The Rainbow Bridge*. Penn State Press, 2001 (ISBN 0-271-01977-8)

- [90] JACKSON, J.D.: From Alexander of Aphrodisias to Young and Airy. In: *Phys. Rep.* 320 (1999), S. 27
- [91] YOUNG, Thomas: *A Course of Lectures on Natural Philosophy and the Mechanical Arts*. Johnson, 1807
- [92] AVRIN, W. F. ; MERRILL, R. P.: Simplified analysis of helium scattering: supernumerary rainbows from a soft, corrugated potential. In: *Surf. Sci.* 311 (1994), S. 269
- [93] GARIBALDI, U. ; LEVI, A.C. ; SPADACINI, R. ; TOMMEI, G.E.: Quantum theory of atom-surface scattering: Diffraction and rainbow. In: *Surf. Sci.* 48 (1975), S. 649
- [94] HARIHARAN, P. ; ROBINSON, P. A.: The gouy phase shift as a geometrical quantum effect. In: *J. Mod. Opt.* 43 (1996), S. 219
- [95] FENG, S. ; WINFUL, H. G.: Physical origin of the Gouy phase shift. In: *Opt. Lett.* 26 (2001), S. 485
- [96] PAZ, I G. ; NEMES, M C. ; FARIA, J G P.: Gouy phase and matter waves. In: *J. Phys.: Conf. Ser.* 84 (2007), S. 012016
- [97] FORD, K. W. ; WHEELER, J. A.: Semiclassical description of scattering. In: *Ann. Phys.* 7 (1959), S. 259
- [98] FORD, K. W. ; WHEELER, J. A.: Semiclassical Description of Scattering. In: *Ann. Phys.* 281 (2000), S. 608
- [99] ADAM, J. A.: The mathematical physics of rainbows and glories. In: *Phys. Rep.* 356 (2002), S. 229
- [100] BERRY, M. V.: Uniform approximation for potential scattering involving a rainbow. In: *Proc. Phys. Soc. London* 89 (1966), S. 479
- [101] ZHANG, Y. ; GIORDANO, L. ; PACCHIONI, G.: Structure, Composition, and Electronic Properties of $\text{TiO}_x/\text{Mo}(112)$ Thin Films. In: *J. Phys. Chem. C* 111 (2007), S. 7437
- [102] CHEN, M.S. ; LUO, K. ; KUMAR, D. ; WALLACE, W.T. ; YI, C.-W. ; GATH, K.K. ; GOODMAN, D.W.: The structure of ordered Au films on TiO_x . In: *Surf. Sci.* 601 (2007), S. 632
- [103] LEDERER, S.: *Flugzeitaufgelöste Studien zur Elektronenemission bei der streifenden Streuung schneller atomarer Projektile an Isolatoroberflächen*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diplomarbeit, 2001
- [104] FARIAS, D. ; RIEDER, K.-H.: Atomic beam diffraction from solid surfaces. In: *Rep. Progr. Phys.* 61 (1998), S. 1575
- [105] SCHÜLLER, A. ; WINTER, H. ; GRAVIELLE, M. S. ; PRUNEDA, J. M. ; MIRAGLIA, J. E.: He-LiF surface interaction potential from fast atom diffraction. In: *Phys. Rev. A* 80 (2009), S. 062903
- [106] LIENEMANN, J.: *private Mitteilung*

- [107] PARK, R. L. ; HOUSTON, J. E. ; SCHREINER, D. G.: The LEED Instrument Response Function. In: *Rev. Sci. Instrum.* 42 (1971), S. 60
- [108] COMSA, G.: Coherence length and/or transfer width? In: *Surf. Sci.* 81 (1979), S. 57
- [109] WINTER, H. ; MAASS, K. ; LEDERER, S. ; WINTER, HP. ; AUMAYR, F.: Kinetic electron emission for planar versus axial surface channeling of He atoms and ions. In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), S. 054110
- [110] PFANDZELTER, R ; BERNHARD, T ; WINTER, H: Ion Beam Triangulation of Surfaces and Ultrathin Films. In: *Surf. Rev. Lett.* 10 (2003), S. 399
- [111] BERNHARD, T. ; PFANDZELTER, R. ; WINTER, H.: Triangulation of a Cu(001) surface and an ultra-thin Mn film via grazing ion surface scattering. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 219-220 (2004), S. 567
- [112] BERNHARD, T. ; BARON, M. ; GRUYTERS, M. ; WINTER, H.: Surface Structure of Ultrathin Fe Films on Cu(001) Revisited. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), S. 087601
- [113] BARON, M. ; BERNHARD, T. ; GRUYTERS, M. ; WINTER, H.: Studies on scattering of fast H and He atoms from Fe films grown on Cu(001). In: *Surf. Sci.* 600 (2006), S. 3924
- [114] PRESS, W. H. ; TEUKOLSKY, S. A. ; VETTERLING, W. T. ; FLANNERY, B. P.: *Numerical Recipes in C⁺⁺*. Cambridge University Press, Cambridge, 2002
- [115] JACKSON, D.P.: Approximate calculation of surface Debye temperatures. In: *Surf. Sci.* 43 (1974), S. 431
- [116] BARON, M: *Strukturelle und magnetische Eigenschaften ultradünner Fe Schichten auf Cu(001)*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diplomarbeit, 2005
- [117] KAYA, S.: *Structural and catalytic investigations on vanadium oxide nanoparticles supported on silica films grown on a Mo(112) substrate*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2007
- [118] QUEENEY, K. T. ; HERBOTS, N. ; SHAW, Justin M. ; ATLURI, V. ; CHABAL, Y. J.: Infrared spectroscopic analysis of an ordered Si/SiO₂ interface. In: *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004), S. 493
- [119] SCHROEDER, T. ; ADEL, M. ; RICHTER, B. ; NASCHITZKI, M. ; BÄUMER, M. ; FREUND, H.-J.: Epitaxial growth of SiO₂ on Mo(112). In: *Surf. Rev. Lett.* 7 (2000), S. 7
- [120] SCHROEDER, T. ; ADEL, M. ; RICHTER, B. ; NASCHITZKI, M. ; BÄUMER, M. ; FREUND, H. J.: Growth of well-ordered silicon dioxide films on Mo(112). In: *Microelectr. Rel.* 40 (2000), S. 841
- [121] SCHROEDER, T. ; HAMMOUDEH, A. ; PYKAVY, M. ; MAGG, N. ; ADEL, M. ; BÄUMER, M. ; FREUND, H. J.: Single crystalline silicon dioxide films on Mo(112). In: *Solid-State Electron.* 45 (2001), S. 1471

- [122] SCHROEDER, T. ; GIORGI, J. B. ; BÄUMER, M. ; FREUND, H.-J.: Morphological and electronic properties of ultrathin crystalline silica epilayers on a Mo(112) substrate. In: *Phys. Rev. B* 66 (2002), S. 165422
- [123] RICCI, D. ; PACCHIONI, G.: Structure of ultrathin crystalline SiO₂ films on Mo(112). In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), S. 161307
- [124] CHEN, M. S. ; SANTRA, A. K. ; GOODMAN, D. W.: Structure of thin SiO₂ films grown on Mo(112). In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), S. 155404
- [125] GIORDANO, L. ; RICCI, D. ; PACCHIONI, G. ; UGLIENGO, P.: Structure and vibrational spectra of crystalline SiO₂ ultra-thin films on Mo(112). In: *Surf. Sci.* 584 (2005), S. 225
- [126] WEISSENRIEDER, J. ; KAYA, S. ; LU, J.-L. ; GAO, H.-J. ; SHAIKHUTDINOV, S. ; FREUND, H.-J. ; SIERKA, M. ; TODOROVA, T. K. ; SAUER, J.: Atomic Structure of a Thin Silica Film on a Mo(112) Substrate: A Two-Dimensional Network of SiO₄ Tetrahedra. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), S. 076103
- [127] WENDT, S. ; OZENSOY, E. ; WEI, T. ; FRERICHS, M. ; CAI, Y. ; CHEN, M. S. ; GOODMAN, D. W.: Electronic and vibrational properties of ultrathin SiO₂ films grown on Mo(112). In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), S. 115409
- [128] YAKOVKIN, I.N.: Favorable silica monolayer structures on the Mo(112) surface. In: *Surf. Rev. Lett.* 12 (2005), S. 449–456
- [129] TODOROVA, T. K. ; SIERKA, M. ; SAUER, J. ; KAYA, S. ; WEISSENRIEDER, J. ; LU, J.-L. ; GAO, H.-J. ; SHAIKHUTDINOV, S. ; FREUND, H.-J.: Atomic structure of a thin silica film on a Mo(112) substrate: A combined experimental and theoretical study. In: *Phys. Rev. B* 73 (2006), S. 165414
- [130] SIERKA, M. ; TODOROVA, T. K. ; KAYA, S. ; STACCHIOLA, D. ; WEISSENRIEDER, J. ; LU, J. ; GAO, H. ; SHAIKHUTDINOV, S. ; FREUND, H.-J. ; SAUER, J.: Interplay between theory and experiment in the quest for silica with reduced dimensionality grown on a Mo(112) surface. In: *Chem. Phys. Lett.* 424 (2006), S. 115
- [131] GIORDANO, L. ; RICCI, D. ; PACCHIONI, G. ; UGLIENGO, P.: Comment on "The structure of monolayer SiO₂ on Mo(112): A 2-D [Si-O-Si] network or isolated [SiO₄] units?". In: *Surf. Sci.* 601 (2007), S. 588
- [132] KAYA, S. ; BARON, M. ; STACCHIOLA, D. ; WEISSENRIEDER, J. ; SHAIKHUTDINOV, S. ; TODOROVA, T.K. ; SIERKA, M. ; SAUER, J. ; FREUND, H.-J.: On the geometrical and electronic structure of an ultra-thin crystalline silica film grown on Mo(1 1 2). In: *Surf. Sci.* 601 (2007), S. 4849
- [133] CHEN, M. ; GOODMAN, D. W.: The structure of monolayer SiO₂ on Mo(1 1 2): A 2-D [Si-O-Si] network or isolated [SiO₄] units? In: *Surf. Sci.* 600 (2006), S. L255
- [134] CHEN, M. ; W. GOODMAN, D.: Reply to comment on "The structure of monolayer SiO₂ on Mo(112): A 2-D [Si-O-Si] network or isolated [SiO₄] units?". In: *Surf. Sci.* 601 (2007), S. 591

- [135] LU, J.-L. ; KAYA, S. ; WEISSENRIEDER, J. ; TODOROVA, T.K. ; SIERKA, M. ; SAUER, J. ; GAO, H.-J. ; SHAIKHUTDINOV, S. ; FREUND, H.-J.: Formation of one-dimensional crystalline silica on a metal substrate. In: *Surf. Sci.* 600 (2006), S. L164
- [136] DAVIS, L. E. ; MACDONALD, N. C. ; PALMBERG, P. W. ; RIACH, G. E. ; WEBER, R. E.: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics Division, Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie, MN, 1978
- [137] SIERKA, M. ; TODOROVA, T. K. ; SAUER, J. ; KAYA, S. ; STACCHIOLA, D. ; WEISSENRIEDER, J. ; SHAIKHUTDINOV, S. ; FREUND, H. J.: Oxygen adsorption on Mo(112) surface studied by ab initio genetic algorithm and experiment. In: *J. Chem. Phys.* 126 (2007), S. 234710
- [138] KAYA, S. ; WEISSENRIEDER, J. ; STACCHIOLA, D. ; TODOROVA, T. K. ; SIERKA, M. ; SAUER, J. ; SHAIKHUTDINOV, S. ; FREUND, H. J.: Formation of one-dimensional molybdenum oxide on Mo(112). In: *Surf. Sci.* 602 (2008), S. 3338
- [139] SCHROEDER, T. ; GIORGI, J. B. ; HAMMOUDEH, A. ; MAGG, N. ; BAUMER, M. ; FREUND, H. J.: Oxygen-induced p(2 X 3) reconstruction on Mo(112) studied by LEED and STM. In: *Phys. Rev. B* 65 (2002), S. 115411
- [140] ARUGA, T. ; TATENKO, K. ; FUKUI, K-i. ; IWASAWA, Y.: Restraint of Nh3 Dissociation On Oxygen-modified Mo(112). In: *Surf. Sci.* 324 (1995), S. 17
- [141] FUKUI, K-i. ; ARUGA, T. ; IWASAWA, Y.: Chemisorption of Co and H-2 On Clean and Oxygen-modified Mo(112). In: *Surf. Sci.* 281 (1993), S. 241
- [142] MCAVOY, T. ; ZHANG, J. ; WALDFRIED, C. ; MCILROY, D.N. ; DOWBEN, P.A. ; ZEYBEK, O. ; BERTRAMS, T. ; BARRETT, S.D.: The interplay between the surface band structure and possible surface reconstructions of Mo(112). In: *Eur. Phys. J. B* 14 (2000), S. 747
- [143] SASAKI, T. ; GOTO, Y. ; TERO, R. ; FUKUI, K. ; IWASAWA, Y.: Oxygen adsorption states on Mo(112) surface studied by HREELS. In: *Surf. Sci.* 502 (2002), S. 136
- [144] SANTRA, A. K. ; MIN, B. K. ; GOODMAN, D. W.: Oxygen-induced p(1 x 3)-O reconstruction on Mo(112): a precursor to the epitaxial formation of MoO₂(100). In: *Surf. Sci.* 513 (2002), S. L441
- [145] KIEJNA, A. ; NIEMINEN, R. M.: Density-functional study of oxygen adsorption on Mo(112). In: *J. Chem. Phys.* 122 (2005), S. 044712
- [146] SCHROEDER, T. ; ZEGENHAGEN, J. ; MAGG, N. ; IMMARAPORN, B. ; FREUND, H. J.: Formation of a faceted MoO₂ epilayer on Mo(112) studied by XPS, UPS and STM. In: *Surf. Sci.* 552 (2004), S. 85
- [147] BLAKELY, J. ; LAD, R. ; SCHROTT, A.: Phase diagrams for adsorbed layers at crystal surfaces. In: *Journal of Phase Equilibria* 5 (1984), S. 117
- [148] BARALDI, A. ; DHANAK, V. R. ; COMELLI, G. ; PRINCE, K. C. ; ROSEI, R.: Order-disorder phase transitions of oxygen on Rh(100). In: *Phys. Rev. B* 56 (1997), S. 10511

- [149] VATTULAINEN, I. ; MERIKOSKI, J. ; ALA-NISSILA, T. ; YING, S. C.: Adatom dynamics and diffusion in a model of O/W(110). In: *Phys. Rev. B* 57 (1998), S. 1896
- [150] WU, P. K. ; TRINGIDES, M. C. ; LAGALLY, M. G.: Ordering kinetics of a chemisorbed overlayer: O/W(110). In: *Phys. Rev. B* 39 (1989), S. 7595
- [151] STÖHR, M ; PODLOUCKY, R ; MÜLLER, S: Ab initio phase diagram of oxygen adsorption on W(110). In: *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009), S. 134017
- [152] DOBSON, P.J. ; JOYCE, B.A. ; NEAVE, J.H. ; ZHANG, J.: Current understanding and applications of the RHEED intensity oscillation technique. In: *J. Cryst. Growth* 81 (1987), S. 1
- [153] JOYCE, B.A.: The evaluation of growth dynamics in MBE using electron diffraction. In: *J. Cryst. Growth* 99 (1990), S. 9
- [154] HEINZ, K: LEED and DLEED as modern tools for quantitative surface structure determination. In: *Rep. Progr. Phys.* 58 (1995), S. 637
- [155] FUKUI, K. ; MOTODA, K. ; IWASAWA, Y.: Selective oxidation of methanol by extra oxygen species on one-dimensional Mo rows of a Mo(112)-(1x2)-O surface. In: *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), S. 8825
- [156] M. UND P. SAWICKI: *Webseite*. <http://www.jal.cc.il.us/~mikolajsawicki/rainbows.htm>
- [157] JÖNSSON, C.: Elektroneninterferenzen an mehreren künstlich hergestellten Feinspalten. In: *Z. Phys.* 161 (1961), S. 454
- [158] ZEILINGER, A ; GÄHLER, R ; SHULL, C. G. ; TREIMER, W ; MAMPE, W: Single- and double-slit diffraction of neutrons. In: *Rev. Mod. Phys.* 60 (1988), S. 1067
- [159] CARNAL, O. ; MLYNEK, J.: Young's double-slit experiment with atoms: A simple atom interferometer. In: *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991), S. 2689
- [160] ARNDT, M. ; NAIRZ, O. ; VOS-ANDREAE, J. ; KELLER, C. ; ZOUW, G. van d. ; ZEILINGER, A.: Wave-particle duality of C60 molecules. In: *Nature* 401 (1999), S. 680
- [161] GERLICH, S. ; EIBENBERGER, S. ; TOMANDL, M. ; NIMMRICHTER, S. ; HORNBERGER, K. ; FAGAN, P. J. ; TÜXEN, J. ; MAYOR, M. ; ARNDT, M.: Quantum interference of large organic molecules. In: *Nat Commun* 2 (2011), S. 263
- [162] SCHMIDT, L. Ph. H. ; SCHÖSSLER, S. ; AFANEH, F. ; SCHÖFFLER, M. ; STIEBING, K. E. ; SCHMIDT-BÖCKING, H. ; DÖRNER, R.: Young-Type Interference in Collisions between Hydrogen Molecular Ions and Helium. In: *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), S. 173202
- [163] GRZYBOWSKA-ŚWIERKOSZ, B ; TRIFIRÒ, F: Preface: Vanadia catalysts for selective oxidation of hydrocarbons and their derivatives. In: *Appl. Catal. Gen.* 157 (1997), S. 1

- [164] BANDARA, A. ; ABU-HAJJA, M. ; HÖBEL, F. ; KUHLENBECK, H. ; RUPPRECHTER, G. ; FREUND, H.-J.: Molecular adsorption on $V_2O_3(0001)/Au(111)$ surfaces. In: *Top. Catal.* 46 (2007), S. 223
- [165] ROMANYSHYN, Y. ; GUIMOND, S. ; KUHLENBECK, H. ; KAYA, S. ; BLUM, R. ; NIEHUS, H. ; SHAIKHUTDINOV, S. ; SIMIC-MILOSEVIC, V. ; NILIUS, N. ; FREUND, H.-J. ; GANDUGLIA-PIROVANO, M. ; FORTRIE, R. ; DÖBLER, J. ; SAUER, J.: Selectivity in Methanol Oxidation as Studied on Model Systems Involving Vanadium Oxides. In: *Top. Catal.* 50 (2008), S. 106
- [166] GÖBKE, D. ; ROMANYSHYN, Y. ; GUIMOND, S. ; STURM, J. M. ; KUHLENBECK, H. ; DÖBLER, J. ; REINHARDT, U. ; GANDUGLIA-PIROVANO, M. V. ; SAUER, J. ; FREUND, H.-J.: Formaldehyde Formation on Vanadium Oxide Surfaces $V_2O_3(0001)$ and $V_2O_5(001)$: How does the Stable Methoxy Intermediate Form? In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009), S. 3695
- [167] LEWIS, K.B. ; OYAMA, S.T. ; SOMORJAI, G.A.: The preparation and reactivity of thin, ordered films of vanadium oxide on Au(111). In: *Surf. Sci.* 233 (1990), S. 75
- [168] SURNEV, S ; KRESSE, G ; SOCK, M ; RAMSEY, MG ; NETZER, FP: Surface structures of ultrathin vanadium oxide films on Pd(111). In: *Surf. Sci.* 495 (2001), S. 91
- [169] DUPUIS, A.-C ; ABU HAJJA, M ; RICHTER, B ; KUHLENBECK, H ; FREUND, H.-J: $V_2O_3(0001)$ on Au(111) and W(110): growth, termination and electronic structure. In: *Surf. Sci.* 539 (2003), S. 99
- [170] KRESSE, G ; SURNEV, S ; SCHOISWOHL, J ; NETZER, FP: $V_2O_3(0001)$ surface terminations: a density functional study. In: *Surf. Sci.* 555 (2004), S. 118
- [171] SCHOISWOHL, J ; SOCK, M ; SURNEV, S ; RAMSEY, MG ; NETZER, FP ; KRESSE, G ; ANDERSEN, JN: $V_2O_3(0001)$ surface terminations: from oxygen- to vanadium-rich. In: *Surf. Sci.* 555 (2004), S. 101
- [172] SCHOISWOHL, J ; SURNEV, S ; SOCK, M ; ECK, S ; RAMSEY, MG ; NETZER, FP ; KRESSE, G: Reduction of vanadium-oxide monolayer structures. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), S. 165437
- [173] TODOROVA, T. K. ; GANDUGLIA-PIROVANO, M. V. ; SAUER, J.: Vanadium Oxides on Aluminum Oxide Supports. 1. Surface Termination and Reducibility of Vanadia Films on $\alpha-Al_2O_3(0001)$. In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), S. 23523
- [174] KOLCZEWSKI, C. ; HERMANN, K. ; GUIMOND, S. ; KUHLENBECK, H. ; FREUND, H.-J.: Identification of the vanadyl terminated $V_2O_3(0001)$ surface by NEXAFS spectroscopy: A combined theoretical and experimental study. In: *Surf. Sci.* 601 (2007), S. 5394
- [175] WINDOW, A. J. ; HENTZ, A. ; SHEPPARD, D. C. ; PARKINSON, G. S. ; NIEHUS, H. ; AHLBEHRENDT, D. ; NOAKES, T. C. Q. ; BAILEY, P. ; WOODRUFF, D. P.: $V_2O_3(0001)$ Surface Termination: Phase Equilibrium. In: *Phys. Rev. Lett.* 107 (2011), S. 016105

- [176] BARTH, J. V. ; BRUNE, H. ; ERTL, G. ; BEHM, R. J.: Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects. In: *Phys. Rev. B* 42 (1990), S. 9307
- [177] KETTELER, G ; WEISS, W ; RANKE, W ; SCHLÖGL, R: Bulk and surface phases of iron oxides in an oxygen and water atmosphere at low pressure. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001), S. 1114
- [178] WEISS, W. ; RANKE, W.: Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron-oxide layers. In: *Prog. Surf. Sci.* 70 (2002), S. 1151
- [179] SUN, Y.-N. ; QIN, Z.-H. ; LEWANDOWSKI, M. ; KAYA, S. ; SHAIKHUTDINOV, S. ; FREUND, H.-J.: When an Encapsulating Oxide Layer Promotes Reaction on Noble Metals: Dewetting and In situ Formation of an Inverted FeO_x/Pt Catalyst. In: *Catal. Lett.* 126 (2008), S. 31
- [180] SCHLUETER, C. ; LÜBBE, M. ; GIGLER, A.M. ; MORITZ, W.: Growth of iron oxides on Ag(111) – Reversible $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ transformation. In: *Surf. Sci.* 605 (2011), S. 1986
- [181] KARUNAMUNI, J. ; KURTZ, Richard L. ; STOCKBAUER, Roger L.: Growth of iron oxide on Cu(001) at elevated temperature. In: *Surf. Sci.* 442 (1999), S. 223
- [182] BUSCH, M. ; GRUYTERS, M. ; WINTER, H.: $\text{FeO}(111)$ formation by exposure of $\text{Fe}(110)$ to atomic and molecular oxygen. In: *Surf. Sci.* 600 (2006), S. 2778
- [183] RUBY, C ; FUSY, J ; GÉNIN, J.-M.R: Preparation and characterisation of iron oxide films deposited on $\text{MgO}(100)$. In: *Thin Solid Films* 352 (1999), S. 22
- [184] SPIRIDIS, N. ; HANDKE, B. ; SLEZAK, T. ; BARBASZ, J. ; ZAJAC, M. ; HABER, J. ; KORECKI, J.: Surface Structure of Epitaxial Magnetite $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ Films: In Situ STM and CEMS Studies. In: *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), S. 14356
- [185] LÜBBE, M. ; GIGLER, A. M. ; STARK, R. W. ; MORITZ, W.: Identification of iron oxide phases in thin films grown on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. In: *Surf. Sci.* 604 (2010), S. 679
- [186] RITTER, M. ; RANKE, W. ; WEISS, W.: Growth and structure of ultrathin FeO films on $\text{Pt}(111)$ studied by STM and LEED. In: *Phys. Rev. B* 57 (1998), S. 7240
- [187] WEISS, W. ; RITTER, M.: Metal oxide heteroepitaxy: Stranski-Krastanov growth for iron oxides on $\text{Pt}(111)$. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 5201
- [188] SHAIKHUTDINOV, Sh. ; JOSEPH, Y. ; KUHR, C. ; RANKE, W. ; WEISS, W.: Structure and reactivity of iron oxide surfaces. In: *Faraday Discuss.* 114 (1999), S. 363
- [189] SPIRIDIS, N. ; WILGOCKA-SLEZAK, D. ; FREINDL, K. ; FIGARSKA, B. ; GIELA, T. ; MLYNCZAK, E. ; STRZELCZYK, B. ; ZAJAC, M. ; KORECKI, J.: Growth and electronic and magnetic structure of iron oxide films on $\text{Pt}(111)$. In: *Phys. Rev. B* 85 (2012), S. 075436
- [190] PFLITSCH, C. ; DAVID, R. ; VERHEIJ, L. K. ; FRANCHY, R.: Preparation of a well ordered iron oxide on $\text{Cu}(110)$. In: *Surf. Sci.* 488 (2001), S. 32

- [191] KURTZ, R. L. ; KARUNAMUNI, J. ; STOCKBAUER, R. L.: Synthesis of epitaxial Fe_3O_4 films on Cu(001). In: *Phys. Rev. B* 60 (1999), S. R16342
- [192] KOVESHNIKOV, A. N. ; MADJOE, R. H. ; KARUNAMUNI, J. ; STOCKBAUER, R. L. ; KURTZ, R. L.: Oxidized ultrathin Fe films on Cu(001). In: *J. Appl. Phys.* 87 (2000), S. 5929
- [193] ZI-PU, Hu ; OGLETREE, D.F. ; VAN HOVE, M.A. ; SOMORJAI, G.A.: Leed theory for incommensurate overlayers: Application to graphite on Pt(111). In: *Surf. Sci.* 180 (1987), S. 433
- [194] GAO, Min ; PAN, Yi ; ZHANG, Chendong ; HU, Hao ; YANG, Rong ; LU, Hongliang ; CAI, Jinming ; DU, Shixuan ; LIU, Feng ; GAO, H.-J.: Tunable interfacial properties of epitaxial graphene on metal substrates. In: *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010), S. 053109
- [195] TIEFENBACHER, S. ; PETTENKOFER, C. ; JAEGERMANN, W.: Moiré pattern in LEED obtained by van der Waals epitaxy of lattice mismatched $\text{WS}_2/\text{MoTe}_2(0001)$ heterointerfaces. In: *Surf. Sci.* 450 (2000), S. 181
- [196] LOGINOVA, E ; NIE, S ; THÜRMER, K ; BARTELT, N C. ; MCCARTY, K. F.: Defects of graphene on Ir(111): Rotational domains and ridges. In: *Phys. Rev. B* 80 (2009), S. 085430
- [197] PREOBRAJENSKI, A. B. ; NG, May L. ; VINOGRADOV, A. S. ; MÅRTENSSON, N.: Controlling graphene corrugation on lattice-mismatched substrates. In: *Phys. Rev. B* 78 (2008), S. 073401
- [198] MORITZ, W. ; WANG, B. ; BOCQUET, M.-L. ; BRUGGER, T. ; GREBER, T. ; WINTERLIN, J. ; GÜNTHER, S.: Structure Determination of the Coincidence Phase of Graphene on Ru(0001). In: *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010), S. 136102
- [199] STARODUB, E. ; BOSTWICK, A. ; MORESCHINI, L. ; NIE, S. ; GABALY, F. E. ; MCCARTY, K. F. ; ROTENBERG, E.: In-plane orientation effects on the electronic structure, stability, and Raman scattering of monolayer graphene on Ir(111). In: *Phys. Rev. B* 83 (2011), S. 125428
- [200] JNAWALI, G. ; HATTAB, H. ; KRENZER, B. ; HOEGEN, M. Horn v.: Lattice accommodation of epitaxial Bi(111) films on Si(001) studied with SPA-LEED and AFM. In: *Phys. Rev. B* 74 (2006), S. 195340
- [201] JNAWALI, G. ; HATTAB, H. ; HERINGDORF, F.-J. Meyer z. ; KRENZER, B. ; HOEGEN, M. Horn-von: Lattice-matching periodic array of misfit dislocations: Heteroepitaxy of Bi(111) on Si(001). In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), S. 035337
- [202] ROSEI, F. ; SCHUNACK, M. ; NAITOH, Y. ; JIANG, P. ; GOURDON, A. ; LAEGSGAARD, E. ; STENSGAARD, I. ; JOACHIM, C. ; BESENBACHER, F.: Properties of large organic molecules on metal surfaces. In: *Prog. Surf. Sci.* 71 (2003), S. 95
- [203] BARLOW, S.M. ; RAVAL, R.: Complex organic molecules at metal surfaces: bonding, organisation and chirality. In: *Surf. Sci. Rep.* 50 (2003), S. 201

- [204] FORSTER, M ; DYER, M. S. ; PERSSON, M ; RAVAL, R: Probing Conformers and Adsorption Footprints at the Single-Molecule Level in a Highly Organized Amino Acid Assembly of (S)-Proline on Cu(110). In: *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009), S. 10173
- [205] RAVAL, R.: Chiral expression from molecular assemblies at metal surfaces: insights from surface science techniques. In: *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009), S. 707
- [206] HAQ, S ; MASSEY, A ; MOSLEMZADEH, N ; ROBIN, A ; BARLOW, S. M. ; RAVAL, R: Racemic versus Enantiopure Alanine on Cu(110): An Experimental Study. In: *Langmuir* 23 (2007), S. 10694
- [207] WILLIAMS, J. ; HAQ, S. ; RAVAL, R.: The bonding and orientation of the amino acid l-alanine on Cu(110) determined by RAIRS. In: *Surf. Sci.* 368 (1996), S. 303
- [208] BARLOW, S. M. ; LOUAFI, S. ; LE ROUX, D. ; WILLIAMS, J. ; MURYN, C. ; HAQ, S. ; RAVAL, R.: Supramolecular Assembly of Strongly Chemisorbed Size- and Shape-Defined Chiral Clusters: S- and R-Alanine on Cu(110). In: *Langmuir* 20 (2004), S. 7171
- [209] POLCIK, M. ; ALLEGRETTI, F. ; SAYAGO, D. I. ; NISBET, G. ; LAMONT, C. L. A. ; WOODRUFF, D. P.: Circular Dichroism in Core Level Photoemission from an Adsorbed Chiral Molecule. In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), S. 236103
- [210] BARLOW, S.M. ; LOUAFI, S. ; LE ROUX, D. ; WILLIAMS, J. ; MURYN, C. ; HAQ, S. ; RAVAL, R.: Polymorphism in supramolecular chiral structures of R- and S-alanine on Cu(110). In: *Surf. Sci.* 590 (2005), S. 243
- [211] RANKIN, R. B. ; SHOLL, D. S.: Structure of enantiopure and racemic alanine adlayers on Cu(110). In: *Surf. Sci.* 574 (2005), S. L1
- [212] SAYAGO, D.I. ; POLCIK, M. ; NISBET, G. ; LAMONT, C.L.A. ; WOODRUFF, D.P.: Local structure determination of a chiral adsorbate: Alanine on Cu(110). In: *Surf. Sci.* 590 (2005), S. 76
- [213] JONES, G. ; JONES, L.B. ; THIBAUT-STARYK, F. ; SEDDON, E.A. ; RAVAL, R. ; JENKINS, S.J. ; HELD, G.: The local adsorption geometry and electronic structure of alanine on Cu(110). In: *Surf. Sci.* 600 (2006), S. 1924
- [214] CHEONG, W. Y. ; HUANG, Y. ; DANGARIA, N. ; GELLMAN, A. J.: Probing Enantioselectivity on Chirally Modified Cu(110), Cu(100), and Cu(111) Surface. In: *Langmuir* 26 (2010), S. 16412
- [215] BLANCO-REY, M. ; JONES, G.: Asymmetric relief of surface stress induced by a chiral adsorbate: Alaninate adsorption on Cu(110). In: *Phys. Rev. B* 81 (2010), S. 205428
- [216] ZHELEVA, Z. V. ; ERALP, T. ; HELD, G.: Complete Experimental Structure Determination of the p(3x2)pg Phase of Glycine on Cu(110). In: *J. Phys. Chem. C* 116 (2012), S. 618

Publikationsliste

Die folgenden Publikationen des Autors sind in internationalen „peer-reviewed“ Fachzeitschriften erschienen.

1. SEIFERT, J.; BERNHARD, T.; GRUYTERS, M.; WINTER, H.: Magnetic interface coupling between Co and binary $\text{Fe}_x\text{Mn}_{100-x}$ alloys in the ultrathin film limit. In: *Physical Review B* 76 (2007), S. 224405
2. BERNHARD, T.; SEIFERT, J.; WINTER, H.: Ion beam triangulation based on electron detection for studies on the structure of 1 ML Mn on Cu(001). In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (2009), S. 134001
3. SCHÜLLER, A.; BUSCH, M.; SEIFERT, J.; WETHEKAM, S.; WINTER, H.; GÄRTNER, K.: Superstructures of oxygen and sulphur on a Fe(110) surface via fast atom diffraction. In: *Physical Review B* 79 (2009), S. 235425
4. SEIFERT, J.; BLAUTH, D.; WINTER, H.: Evidence for 2D-Network Structure of Monolayer Silica Film on Mo(112). In: *Physical Review Letters* 103 (2009), S. 017601
5. SEIFERT, J.; WINTER, H.: Structure of monolayer silica on Mo(112) investigated by rainbow scattering under axial surface channeling. In: *Surface Science* 603 (2009), S. L109
6. WINTER, H.; SEIFERT, J.; BLAUTH, D.; BUSCH, M.; SCHÜLLER, A.; WETHEKAM, S.: Structure of ultrathin oxide layers on metal surfaces from grazing scattering of fast atoms. In: *Applied Surface Science* 256 (2009), S. 365
7. REINHARDT, M.; SEIFERT, J.; BUSCH, M.; WINTER, H.: Magnetic interface coupling between ultrathin Co and $\text{Ni}_x\text{Mn}_{100-x}$ films on Cu(001). In: *Physical Review B* 81 (2010), S. 134433
8. SEIFERT, J.; SCHÜLLER, A.; WINTER, H.; WŁODARCZYK, R.; SAUER, J.; SIERKA, M.: Diffraction of fast atoms during grazing scattering from the surface of an ultrathin silica film on Mo(112). In: *Physical Review B* 82 (2010), S. 035436
9. SEIFERT, J.; BUSCH, M.; SCHÜLLER, A.; BLAUTH, D.; WETHEKAM, S.; WINTER, H.: Structure of ultrathin silica films on Mo(112) studied via Classical and Quantum Mechanical Rainbow Scattering of Fast Atoms. In: *Surface and Interface Analysis* 42 (2010), S. 1575

10. LIENEMANN, J.; SCHÜLLER, A.; BLAUTH, D.; SEIFERT, J.; WETHEKAM, S.; BUSCH, M. M.; MAASS, K.; WINTER, H.: Coherence during Scattering of Fast H Atoms from a LiF(001) Surface. In: *Physical Review Letters* 106 (2011), S. 067602
11. SPECHT, U.; BUSCH, M.; SEIFERT, J.; WINTER, H.; GÄRTNER, K.; WŁODARCZYK, R.; SIERKA, M.; SAUER, J.: Classical and quantum mechanical rainbow-scattering of fast He atoms from a KCl(001) surface. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 269 (2011), S. 799
12. SEIFERT, J.; SCHÜLLER, A.; WINTER, H.; GÄRTNER, K.: Transition from axial to planar surface channeling for fast atom diffraction. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 269 (2011), S. 1212
13. SPECHT, U.; BUSCH, M.; SEIFERT, J.; SCHÜLLER, A.; WINTER, H.; GÄRTNER, K.; WŁODARCZYK, R.; SIERKA, M.; SAUER, J.: Rainbow scattering under axial surface channeling from a KCl(001) surface. In: *Physical Review B* 84 (2011), S. 125440
14. SCHÜLLER, A.; BLAUTH, D.; SEIFERT, J.; BUSCH, M.; WINTER, H.; GÄRTNER, K.; WŁODARCZYK, R.; SAUER, J.; SIERKA, M.: Fast atom diffraction during grazing scattering from a MgO(001) surface. In: *Surface Science* 606 (2012), S. 161
15. SEIFERT, J.; WINTER, H.: Young-Type Interference for Scattering of Fast Helium Atoms from an Oxygen Covered Mo(112) Surface. In: *Physical Review Letters* 108 (2012), S. 065503
16. SEIFERT, J.; MEYER, E.; WINTER, H.; KUHLENBECK, H.: Surface termination of an ultrathin V₂O₃-film on Au(111) studied via ion beam triangulation. In: *Surface Science* 606 (2012), S. L41
17. BUSCH, M.; LIENEMANN, J.; SEIFERT, J.; SCHÜLLER, A.; WINTER, H.: Decoherence in grazing scattering of fast H and He atoms from a LiF(001) surface. In: *Vacuum* 86 (2012), S. 1618
18. WINTER, H.; SCHÜLLER, A.; SEIFERT, J.; LIENEMANN, J.; WETHEKAM, S.; BUSCH, M.: Fast Atom Diffraction at surfaces. In: *Journal of Physics: Conference Series*, im Druck

Die in den Arbeiten Nr. 1–3, 7, 11, 13, 14, 17, 18 publizierten Resultate wurden in dieser Dissertation nicht vorgestellt.

Konferenzbeiträge

Im Folgenden sind nur die Konferenzbeiträge aufgeführt, die vom Autor selbst präsentiert wurden.

1. SEIFERT, J.; BLAUTH, D.; SCHÜLLER, A.; WETHEKAM, S.; WINTER, H.: Structure determination of monolayer silica on Mo(112) via grazing scattering of fast atoms. Poster, *Ion Technology and Spectroscopy at Low Energy Ion Beam Facilities (ITS-LEIF), 4th Annual Meeting*, Girona, Spanien (2009)
2. SEIFERT, J.; BLAUTH, D.; SCHÜLLER, A.; WETHEKAM, S.; WINTER, H.: Atomic structure of monolayer silica studied by new ion scattering techniques. Vortrag, *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Regensburg (2010)
3. SEIFERT, J.; BLAUTH, D.; SCHÜLLER, A.; WETHEKAM, S.; WINTER, H.: Atomic structure of monolayer silica studied by new ion scattering techniques. Vortrag, *European Conference on Surface Science (ECOSS27)*, Groningen, Niederlande (2010)
4. SEIFERT, J.; WINTER, H.: Surface structure of oxygen-induced missing row formation on Mo(112). Poster, *European Conference on Surface Science (ECOSS28)*, Breslau, Polen (2011)
5. SEIFERT, J.; WINTER, H.: Surface structure determination via fast atom diffraction. Eingeladener Vortrag, *19th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC-19)*, Frauenchiemsee, vorraussichtlich September 2012
6. SEIFERT, J.; WINTER, H.: Surface Structure Determination via Fast Atom Diffraction. Eingeladener Vortrag, *25th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS-25)*, Kyoto, Japan, vorraussichtlich Oktober 2012

Danksagung

Mein größter Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Winter. Er ermöglichte nicht nur die Durchführung dieser Arbeit am Lehrstuhl „Physik der Grenzflächen und dünnen Schichten“ am Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin, sondern unterstützte mich auch mit vielen neuen Ideen bei physikalischen Fragestellungen, half jederzeit bei experimentellen Problemen und hat zahlreiche apparative Verbesserungen initiiert.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. A. Schüller für die Erläuterungen und zahlreichen Diskussionen zu allen Details der Beugung schneller Atome, sowie für die angenehme und produktive Zusammenarbeit bei den Projekten $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$, $\text{LiF}(001)$, $\text{MgO}(001)$ und $\text{O}/\text{Fe}(110)$.

Sehr dankbar bin ich auch Herrn Dr. S. Wethekam für die Hilfe bei zahlreichen physikalischen Fragen und für viele interessante Gespräche.

Ich danke Herrn Dr. M. Busch für die gute Zusammenarbeit bei den Projekten $\text{NiMn}/\text{Cu}(001)$ und $\text{KCl}(001)$ sowie für das Korrekturlesen von Teilen der Arbeit. Herrn Dr. D. Blauth danke ich für die gute Zusammenarbeit und apparative Hilfe bei Experimenten an $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ und $\text{O}/\text{Mo}(112)$. Herrn M.Sc. E. Meyer danke ich für die zeitliche Unterstützung zum Ende meiner Promotionsarbeit sowie für das Korrekturlesen von großen Teilen dieser Dissertation.

Weiterhin möchte ich den Herren R. Włodarczyk, Dr. M. Sierka und Prof. Dr. J. Sauer für die Berechnung der $\text{He-SiO}_2/\text{Mo}(112)$ -DFT-Potentiale und die damit verbundene intensive Nutzung ihrer Rechenressourcen danken.

Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Dipl.-Ing. K. Maass für die ausgesprochen kompetente und zügige Hilfe bei allen technischen und elektronischen Problemen. Ebenso gilt mein Dank Herrn G. Lindenberg für die Konstruktion und Umsetzung zahlreicher Neuerungen der Messapparatur. Frau Dipl.-Ing. B. Gilsenbach und Frau K. Hasse danke ich für die Hilfe bei diversen technischen und administrativen Fragen.

Für die freundliche Zusammenarbeit und angenehme Atmosphäre sei auch allen weiteren und den ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe gedankt.

Schließlich möchte ich meiner Familie einen großen Dank für die Unterstützung während meines Physikstudiums und allen Phasen meiner Dissertation aussprechen.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbstständig erarbeitet und verfasst habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Hilfen und Hilfsmittel verwendet. Ich habe mich nicht anderwärts um einen Doktorgrad beworben und besitze keinen entsprechenden Doktorgrad. Ich habe Kenntnis von der dem angestrebten Verfahren zugrunde liegenden Promotionsordnung.

Berlin, den 10.05.2012